Berichte der deutschen chemischen Geselshaft

Tome 3

1900

ANNULÉ

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE
28, Rue St-Dominique
PARIS

CPm 9

BERICHTE

DER

DEUTSCHEN

CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

REDACTEUR: P. JACOBSON.

DREIUNDDREISSIGSTER JAHRGANG

(1900)

BIBLIOTHÈQUE DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS XI
ORSAY

BAND III.

Protocoll der Sitzung vom	8. October	Seite 2791.
» » »	29. »	» 2967.
» » »	12. November	» 3139.
» » »	26. »	» 3343.
» » »	10. December	» 3471.
Hofmannhaus-Einweihungsfeier, *Sonderheft*		» I—CVIII.
Nekrologe		» 3827.
Register		» 3889.

BERLIN.

EIGENTHUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

COMMISSIONSVERLAG von R. FRIEDLÄNDER & SOHN

N.W. CARLSTRASSE 11.

1901.

Sitzung vom 8. October 1900.

Vorsitzender: Hr. H. Landolt.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende begrüsst die Mitglieder nach Ablauf der Ferien und zeigt sodann an, dass am 16. August zu Berlin

Dr. Julius Philipp

verschieden ist, welcher der Gesellschaft seit ihrer Gründung angehört hat, langjähriger Assistent an dem von Prof. Rammelsberg geleiteten organischen Laboratorium der Technischen Hochschule war und sich unter Anderem durch seine Arbeiten über Ultramarine und Wolframbronzen bekannt gemacht hat.

Die Anwesenden erheben sich zu Ehren des Verstorbenen von den Sitzen.

Als ausserordentliche Mitglieder sind aufgenommen die HHrn.:

Winzheimer, Dr. E., Marburg;
Grohmann, Dr. A., Lodz;
Tietz, H.,
Stühler, A., } Berlin.
Ferrari, U.,

Als ausserordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen die HHrn.:

Cayvan, Llewellyn L., Chicago, Ill., 294 West Kumroe St. (durch H. Talbot und A. Noyes);

Thiel, Dr. Alfred, Breslau, Goethestr. 13 (durch F. Küster und C. Schaum);

Hart, Prof. Dr. E., c/o. The Chem. Publishing Co., Easton, Pa. (durch J. F. Holtz und R. Daum);

Mc Coy, Dr. Herb., Prof., Univ. of Utha, Salt Lake City (durch J. Stieglitz und F. Lengfeld);

Griffiths, Prof. Dr. A. B., London, Brixton SW., 12 Knowle Road (durch P. Jacobson und F. Sachs);

Pollitzer, Dr. Rich., Neudietendorf (durch P. Jacobson und F. Sachs);

Silberstein, Dr. Ernst, Berlin NW., Karlstr. 20a (durch D. Holde und H. Aronson);

Page, Ralph H., Detroit, Mich., 673 Jefferson av. (durch P. Freer und M. Gomberg);

Neidhart, Dr. Zeno, Zürich I, Café Meyerei (durch St. v. Kostanecki und J. Tambor);

Fries, Dr. C., Marburg, Rother Graben (durch Th. Zincke und R. Scheneck);

Lambrecht, Wilh.,
Dempwolff, Fritz,
Sidgwick, Nevil von,
Grotowsky, Hans,
Röhm, Otto,
} Tübingen, chem. Institut (durch C. Bülow und E. Wedekind);

Pollack, Zürich, V, Plattenstr. 80 (durch F. Feist und E. Constam);

Warren, Rob. C., Terre Haute, Indiana, 919 S. 6. Str. (durch W. Noyes und A. Noyes);

Schumacher, Dr. Th., Poppelsdorf-Bonn, Reuterstr. 23
Mannheim, Dr. E., Bonn, Beethovenstr. 19
} (durch A. Partheil und G. Schroeter).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

26. v. Fehling, H. Neues Handwörterbuch der Chemie. Fortges. von C. Hell und C. Haeussermann. Lfrg. 87. Braunschweig 1900.

773. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Hrgbn. v. F. B. Ahrens.
V. Bd. Heft 6: S. Aisinman, Die destructive Destillation in der Erdölindustrie. Stuttgart 1900.

824. Die Jahrhundertfeier der Kgl. technischen Hochschule zu Berlin, 18.—21. October 1899. Berlin 1900.

1006. Ferreira da Silva. Primeiros elementos de chimica analytica. II. Analyse quantitativa. Porto 1900.

1012. Grimaux, Éd. et Charles Gerhardt. Charles Gerhardt, sa vie, son oeuvre, sa correspondance 1816—1856. Paris 1900.

1013. Cohnheim, Otto. Chemie der Eiweisskörper. Braunschweig 1900.

1014. Pictet, Amé. Die Pflanzenalkaloïde und ihre chemische Constitution. Bearb. v. Richard Wolffenstein. Berlin 1900.

Der Vorsitzende:
H. Landolt.

Der Schriftführer:
A. Pinner.

Mittheilungen.

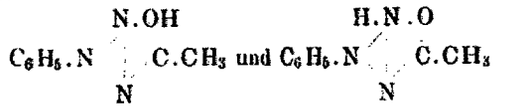
452. Hugo Voswinckel: Ueber Derivate des Triazans.

[II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 27. Juli.)

Theoretisches.

Diese Berichte 32, 2481 u. ff. [1]) wurde über ein Condensationsproduct aus Phenylnitrosohydrazin und Aldehydammoniak von der Zusammensetzung $C_8H_9N_3O$ berichtet. Dieses Condensationsproduct erlangt dadurch ein erhöhtes Interesse, dass es sich, wie gezeigt, durch Reduction in den Aethyläther des lange gesuchten Phenyltriazans überführen lässt. Da sich nun auch gezeigt hat, dass die erwähnte Reaction eine viel allgemeinere ist als ursprünglich angenommen wurde, indem sich nicht nur die aromatische, sondern auch die aliphatische Componente derselben variiren lässt, so wurde versucht, die Constitution des ursprünglichen Condensationsproductes weiter aufzuklären. Von den loc. cit. angeführten, möglichen, tautomeren Constitutionsformeln, denen sich noch andere hinzufügen liessen, erklären die beiden Formen:



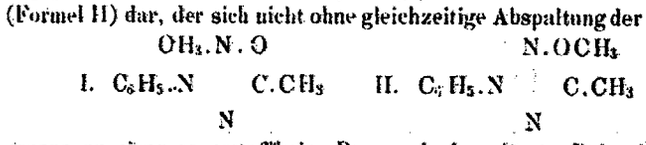
alle bisher aufgefundenen Reactionen der Substanz in befriedigender Weise und sollen daher der weiteren Untersuchung einstweilen zu Grunde gelegt werden.

Zur Klärung der vorliegenden Verhältnisse war zunächst zu versuchen, für die Tautomerie überhaupt, resp. die Fähigkeit der Substanz, nach tautomeren Formen zu reagiren, experimentelle Anhaltspunkte zu gewinnen.

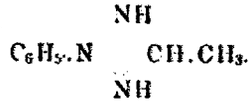
Was den letzteren Punkt anbelangt, so hat sich in der That für die Reactionsfähigkeit des Körpers nach tautomeren Formen der Beweis durch die Darstellung eines zweiten, dem bereits beschriebenen Methyläther structurisomeren Methylirungsproductes erbringen lassen. Während der Erstere durch Behandlung des Natriumsalzes mit Jodmethylen tsteht und eine dunkelorangefarbene, krystallinische Substanz ist, erhält man das Zweite durch die gleiche Behandlung des Silbersalzes als ein röthlich gefärbtes Oel.

[1]) Siehe auch diese Berichte 32, 2770 (Berichtigung.)

Für den krystallinischen Aether wurde bereits durch die Reduction desselben zu einer sauerstofffreien, die Methylgruppe noch enthaltenden Base der Beweis erbracht, dass derselbe kein Sauerstoffäther ist. Da es ausserdem unwahrscheinlich ist, dass die Methylirung am Kohlenstoffatom des Vierringes vor sich gegangen sein sollte, so ist derselbe zunächst als Stickstoffäther (Formel I) aufzufassen; dagegen stellt das zweite Methylirungsproduct einen Sauerstoffäther (Formel II) dar, der sich nicht ohne gleichzeitige Abspaltung der Methyl-



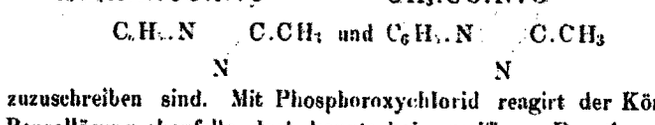
gruppe zu einer sauerstofffreien Base reduciren lässt. Behandelt man ihn nämlich in gleicher Weise wie den ersten Aether mit Reductionsmitteln, so gelangt man zwar auch zu einer sauerstofffreien Base, dieselbe enthält aber die neu eingetretene Methylgruppe nicht mehr und ist nichts Anderes als das beschriebene Phenylmethylcyclomethylentriazan:



Weiterhin wurde das Verhalten des ursprünglichen Condensationsproductes gegen Ammoniak, Phenylcyanat, Acetylchlorid und Phosphoroxychlorid in nicht ionisirenden Lösungsmitteln untersucht.

Während der Körper nun wohlcharakterisirte Kalium- und Natrium-Salze bildet, welche sich mit Leichtigkeit mit anderen Metallsalzen zu schön krystallisirenden neuen Salzen, über welche demnächst berichtet werden soll, umsetzen, während er sich in wässrigem Ammoniak leicht löst (das Ammoniumsalz selbst konnte nicht isolirt werden), giebt derselbe in Benzol- oder Aether-Lösung mit trockenem Ammoniak behandelt kein Additionsproduct. Hieraus sowie aus seiner Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser und seiner vollkommen neutralen Reaction lässt sich auf das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe in der in ionisirenden Lösungsmitteln gelösten Substanz, dagegen auf das Nichtvorhandensein einer solchen in der reellen Substanz schliessen. Dieselbe kann demnach als eine sogen. Pseudosäure betrachtet werden.

Hiermit in Einklang steht die Fähigkeit des Körpers, sowohl mit Phenylcyanat, als auch mit Acetylchlorid in benzolischer Lösung schön krystallisirende Additionsproducte zu bilden, denen die Formeln:



zuzuschreiben sind. Mit Phosphoroxychlorid reagirt der Körper in Benzollösung ebenfalls, doch konnte kein greifbares Reactionsproduct

erhalten werden. Mit zahlreichen Säurechloriden wurden schön krystallisirende Verbindungen erhalten, die noch nicht näher untersucht wurden. Schliesslich wurde noch eine Pikrylverbindung dargestellt.

Experimentelles.

Phenyläthenyloxycyclotriazansilber, $C_6H_5.N\begin{matrix}N.O.Ag\\ \|\\ C.CH_3\\ \|\\ N\end{matrix}$,

fällt aus der wässrigen Lösung des Natriumsalzes auf Zusatz von Silbernitrat als voluminöse, orangefarbene Masse aus. Es ist vollkommen lichtbeständig, verpufft beim Erwärmen auf etwa 80°, giebt durch Umkrystallisiren aus wässrigem Ammoniak oder Alkohol krystallinische Producte, welche aber nur die Hälfte bis ein Viertel des berechneten Silbergehaltes aufweisen. Zwei fractionirte Krystallisationen ergaben 18.5 bezw. 10 pCt. Ag, während $C_8H_5N_3OAg$ 40 pCt. Ag erfordert. Das einfach gefällte, mit Wasser gut ausgewaschene, im Vacuum getrocknete Salz stellt ein äusserst feinkörniges, hellbraunes Pulver dar und ergab 37.5 pCt. Ag. Schliesslich wurde noch das frisch gefällte, mit Wasser ausgewaschene, vacuumtrockne und mit Aether extrahirte Salz analysirt. Dasselbe ergab 57 pCt. Ag. Der Aether hatte beträchtliche Mengen der Muttersubstanz aufgenommen, enthielt aber auch Silbersalz. Das Salz wird demnach schon durch Aether zerlegt. In Benzol ist es vollkommen löslich und hieraus durch Ligroïn wieder fällbar. Nach Vorstehendem wurde von einer weiteren analytischen Untersuchung des Salzes Abstand genommen, da ausserdem über seine Zusammensetzung im Hinblick auf seine fast in theoretischer Menge erfolgende Bildung aus der Muttersubstanz und seine ebenso erfolgende Umwandlung in den nachstehend beschriebenen Methyläther kein Zweifel sein kann.

Phenyläthenyloxycyclotriazanmethyläther,

$$C_6H_5.N\begin{matrix}N.O.CH_3\\ \|\\ C.CH_3\\ \|\\ N\end{matrix}$$

Das vorstehend beschriebene Silbersalz wurde in Wasser suspendirt und mit einer ätherischen Lösung von etwas mehr als der berechneten Menge Jodmethyl durchgeschüttelt. Die ätherische Schicht wurde abgehoben, mit Chlorcalcium getrocknet und nach Abdunsten des Aethers und überschüssigen Jodmethyls der fractionirten Destillation unter vermindertem Druck unterworfen. Bei 135° und 14 mm Druck destillirte so ziemlich die gesammte Menge (8 g) des Reactionsproductes als röthlich gefärbtes Oel über.

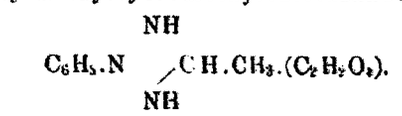
Dasselbe ist indifferent, löslich in Alkohol, Aether, Benzol, dagegen so gut wie unlöslich in Wasser. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt es dieselben intensiven Färbungen wie das ursprüngliche Condensationsproduct. Durch Abkühlen auf — 6°, sowie durch Animpfen mit einem Krystall des Letzteren oder des isomeren Aethers war dasselbe nicht zum Erstarren zu bringen. Um festzustellen, ob es nicht dennoch Beimengungen des Letzteren enthielte, wurde es mittels einer Mischung von fester Kohlensäure und Aether zum Erstarren gebracht und alsdann die beim Aufthauen sich verflüssigenden Antheile successive abgetrennt. Eine Beimengung des isomeren, bei 90° schmelzenden Aethers hätte hierbei in fester Form zurückbleiben müssen. Statt dessen verflüssigte sich die gesammte Menge der Substanz schon weit unter 0°, ohne einen festen Rückstand zu hinterlassen.

0.2072 g Sbst.: 43 ccm N (20.5°, 762.5 mm). — 0.1955 g Sbst.: 0.4383 g CO_2, 0.1150 g H_2O.

$C_9H_{11}N_3O$. Ber. C 61.02, H 6.23, N 23.73.
Gef. » 61.14, » 6.56, » 23.87.

Das Oel stellt ein Structurisomeres des früher beschriebenen krystallinischen Methyläthers dar und enthält, wie sich aus der Ueberführung in die nachstehende Substanz ergiebt, die Methylgruppe an Sauerstoff gebunden.

Phenylmethylcyclomethylentriazanbioxalat,



$C_6H_5.N\begin{matrix}NH\\ /\\ CH.CH_3\\ \backslash\\ NH\end{matrix}.(C_2H_2O_4)$.

Zu der alkoholischen Lösung von 10 g des vorstehend beschriebenen Methyläthers wurde eine ebenfalls alkoholische Lösung von Zinnchlorür, der die berechnete Menge Salzsäure zugesetzt war, tropfenweise so lange hinzugefügt, bis die ursprünglich braunrothe Färbung des Reactionsgemisches in Hellgelb umschlug. Die Lösung, welche sich hierbei lebhaft erwärmt hatte, wurde abgekühlt, in mit Eis gekühlte überschüssige Kalilauge eingetragen und mit Aether extrahirt. Aus der durch einmaliges Durchschütteln mit gepulvertem Kaliumcarbonat getrockneten ätherischen Lösung wurde auf Zusatz von überschüssiger ätherischer Oxalsäure das saure oxalsaure Salz einer Base gefällt, welche nichts Anderes ist, als das bereits früher beschriebene Phenylmethylcyclomethylentriazan. Das Salz fällt sofort als wasserhelle, voluminöse Krystallmasse aus, die beim Trocknen zu einem grobkörnigen Krystallpulver zusammensintert. In Aether ist es unlöslich, in absolutem Alkohol schwer löslich, in Wasser dagegen ziemlich leicht löslich. Aus heissem absolutem Alkohol umkrystallisirt,

stellt es ein wasserhelles, grobkörniges Krystallpulver dar, welches, bei 105° getrocknet, den Schmp. 200° zeigte.

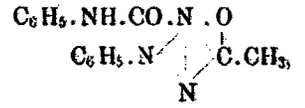
0.1789 g Sbst.: 27.6 ccm N (17°, 762 mm).

$C_8H_{11}N(C_2O_4H_2)$. Ber. N 17.57. Gef. N 18.02.

Zur weiteren Identificirung der Base wurde das oxalsaure Salz in das bereits beschriebene salzsaure Salz übergeführt. Dasselbe zeigte die beiden scharfen und charakteristischen Schmelzpunkte 140° (krystallwasserhaltig) und 205° (wasserfrei).

Der Aether hat hiernach unter dem Einfluss des Reductionsmittels die Oxymethylgruppe abgespalten.

Carbanilphenyläthylidenoxycyclotriazan,



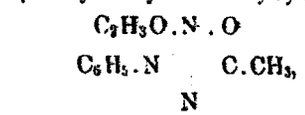
entsteht in theoretischer Ausbeute beim Vermischen äquimolekularer Mengen von in Benzol gelöstem Phenyläthylidenoxycyclotriazan und Phenylcyanat. Nach einigem Stehen in einer offenen Schale scheidet das Reactionsgemisch beim Abdunsten des Lösungsmittels den neuen Körper in dunkelorangefarbenen Nadeln oder Prismen ab, die in der Regel zu warzenartigen Krystallaggregaten vereint an den Gefässwänden angewachsen sind. In ähnlicher Form erhält man ihn durch Fällen der Benzollösung mittels Ligroïn. In Wasser und verdünnten Alkalien ist die Substanz unlöslich, dagegen ziemlich leicht löslich in heissem, absolutem Alkohol. Aus diesem Lösungsmittel scheidet sie sich beim Erkalten oder beim Zufügen von Wasser in feinen, orangefarbenen Nädelchen vom Schmp. 127° ab.

Die vacuumtrockne Substanz ergab folgende Zahlen:

0.1538 g Sbst.: 26.79 ccm N (15.6°, 757 mm). — 0.1897 g Sbst.: 0.4450 g CO_2, 0.0883 g H_2O.

$C_{15}H_{14}N_4O_2$. Ber. C 63.83, H 4.96, N 19.86.
Gef. » 64.04, » 5.17, » 20.32.

Acetylphenyläthylidenoxycyclotriazan,



entsteht sowohl aus dem Natrium- wie aus dem Silber-Salz des Phenyläthylidenoxycyclotriazans durch Behandeln desselben mit Essigsäureanhydrid und kann schliesslich auch direct aus Phenyl-

äthylidenoxycyclotriazan durch Einwirkung von Acetylchlorid erhalten werden. Trägt man das Erstere in trocknem, feingepulvertem Zustand in überschüssiges Acetylchlorid ein, so löst es sich zu einer braunrothen Flüssigkeit auf, welche, nach einigem Stehen auf Eis gegossen, einen in dunkelorangefarbenen Nadeln oder Prismen krystallisirten Körper abscheidet, der in kaltem, absolutem Alkohol aufgenommen und hieraus durch Wasser ausgefällt in schönen, goldglänzenden Nädelchen vom Schmp. 103° erhalten wurde. Er ist löslich in Alkohol, Aether, Benzol, fast unlöslich in Wasser. Die Acetylgruppe ist sehr lose gebunden, sie spaltet sich schon beim blossen Stehen der Substanz mit wässrigen Alkalien oder Ammoniak wieder ab. Die vacuumtrockne Substanz ergab folgende Zahlen:

0.1883 g Sbst.: 34.3 ccm N (15°, 757 mm). — 0.1797 g Sbst.: 0.3847 g CO_2, 0.0929 g H_2O.

$C_{10}H_{11}N_3O_2$. Ber. C 58.54, H 5.36, N 20.49.
Gef. » 58.52, » 5.69, » 21.27.

Pikrylphenyläthylidenoxycyclotriazan,

$$(NO_2)_3C_6H_2.N.O$$
$$C_6H_5.N \quad C.CH_3,$$
$$N$$

scheidet sich beim Vermischen der absoluten alkoholischen Lösungen von Pikrylchlorid und Phenyläthenyloxycyclotriazannatrium als orangefarbene Krystallmasse ab. Dieselbe ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Ligroïn, dagegen leicht löslich in Benzol. Aus diesem Lösungsmittel fällt sie auf Zusatz von Ligroïn in kleinen, glänzenden, orangefarbenen Nädelchen aus. Dieselben verpuffen bei 140°. Vacuumtrocken ergaben sie folgende Zahlen:

0.1895 g Sbst.: 36.7 ccm N (18°, 753 mm). — 0.1747 g Sbst.: 0.2914 g CO_2, 0.0483 g H_2O.

$C_{14}H_{10}N_6O_7$. Ber. C 44.93, H 2.67, N 22.46.
Gef. » 45.49, » 3.00, » 22.19.

Organ. Labor. d. Techn. Hochschule zu Berlin.

453. J. O. Schlotterbeck: Ueber das Alkaloïd aus Adlumia cirrhosa.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 13. August.)

Adlumia cirrhosa ist eine zarte Schlingpflanze, die in den nassen Wäldern des nord-östlichen Amerikas vorkommt, sie wird aber auch häufig in Blumengärten gezogen. Sie gehört bekanntlich den Fumariaceen an (nach Decandolle'scher Eintheilung), doch ist sie den Papaveraceen so nahe verwandt, dass manche Systematiker sie zu den Letzteren rechnen.

Seitdem alle Papaveraceen, so weit sie dem Studium unterworfen worden sind, alkaloïdhaltig gefunden wurden, lag die Vermuthung sehr nahe, dass alle anderen Pflanzen derselben Familie ebenfalls Alkaloïde enthalten würden. Es wäre doch auffallend, wenn eine einzige Papaverace aufgefunden wäre, in der man durchaus kein Alkaloïd nachweisen könnte. Auf Grund dieser Annahme wurde ich veranlasst, das Studium dieser Pflanze zu unternehmen.

Für diese vorläufige Untersuchung wurde das Material aus dem hiesigen botanischen Garten genommen. Da diese Pflanze zu den Zweijährigen gehört, sind die Wurzeln des ersten Jahrganges, und zwar zur Herbstzeit, benutzt worden. Die rein gewaschenen Wurzeln, von Stengeln und Blättern befreit, wurden bei niedriger Temperatur getrocknet. Von den fein gemahlenen Wurzeln wurden 10 g mit 100 ccm modificirter Prollius'scher Mischung 24 Stunden lang digerirt, der gewonnene Auszug, nach dem Filtriren, auf dem Wasserbad abgedampft und der harzartige Rückstand mehrere Male mit angesäuertem (Essigsäure) Wasser behandelt. Die filtrirte Lösung gab reichliche Niederschläge mit Mayer's und Wagner's Reagens und mit Ammoniak, wodurch sicher Alkaloïde angedeutet werden.

Um etwas Näheres über die Eigenschaften dieser Base oder des Basengemisches kennen zu lernen, wurden 100 g der gemahlenen Wurzeln mit Ammoniak völlig benetzt, damit die Alkaloïde in Freiheit gesetzt wurden, dann mit Vorsicht getrocknet und mittels Chloroform in einem Soxhlet'schen Apparat vollständig ausgezogen. Das Chloroform wurde von dem Percolat abdestillirt und der Rückstand, wie vorher, mit angesäuertem Wasser auf dem Wasserbad, unter ständigem Rühren extrahirt. Die vereinigten Filtrate wurden, nach Abkühlung, mit Ammoniak alkalisch gemacht, wobei ein Niederschlag entstand, der die Form geronnener Milch annahm. Die ausgeschiedenen Alkaloïde wurden mit Aether sofort geschüttelt, worauf fast der ganze Niederschlag in Lösung ging. Die Auflösung war jedoch nur vorübergehend, denn schon nach kurzer Zeit schied sich das Alkaloïdgemisch in Form von kleinen, fast weissen Warzen aus.

Für die Reinigung des Alkaloïds wurde das Gemisch zunächst in verdünnter Essigsäure gelöst; darauf wurde mit Ammoniak alkalisch gemacht, mit Aether im Scheidetrichter geschüttelt, die entstandene ätherische Lösung rasch filtrirt und dann der Krystallisation überlassen. Dieses Verfahren wurde so oft wiederholt, bis ein nahezu constanter Schmelzpunkt erzielt war. Endlich wurde das Alkaloïd etliche Male aus Essigester umkrystallisirt, wobei sich ein Schmelzpunkt von 203° (uncorr.), bezw. 207° (corr.) ergab.

Diese Base erwies sich als fast unlöslich in Petroläther und in Wasser, schwer löslich in Alkohol und nur sehr wenig löslich in Aether, sobald sie in krystallinischem Zustand ist. In frisch gefälltem Zustand dagegen, wie oben angedeutet, ist die Base nur vorübergehend sehr löslich. Da Alkohol ein schlechtes Lösungsmittel, Chloroform dagegen ein ausgezeichnetes Lösungsmittel ist, so hat sich ein Gemisch von beiden zur Erzielung schöner Krystalle gut bewährt.

Das Alkaloïd besitzt die eigenthümliche Eigenschaft, sich in zwei krystallinischen Formen gleichzeitig auszuscheiden, nämlich in weissen Warzen und in farblosen, glänzenden, monoklinen Prismen. Das Platindoppelsalz bildet dunkelgelbe Sphärokrystalle, während das Golddoppelsalz sich in rothbraunen, nadelartigen Büscheln ausscheidet.

Bei Berührung mit concentrirter Schwefelsäure auf einer Porzellanplatte färbt sich eine Spur des fein verriebenen Alkaloïds momentan roth bis gelblich-roth, um unmittelbar in eine dunkelviolette Farbe überzugehen. Concentrirte Salpetersäure übt keinen Einfluss im normalen Zustande, aber nach Erwärmung bewirkt sie eine gelbe Färbung. Erdmann's Reagens ruft sofort eine schöne, blauviolette Farbe hervor.

Wegen Mangels an Material konnte die Untersuchung der chemischen Zusammensetzung nicht erledigt werden. Trotzdem aber wurde durch physikalische Eigenschaften mit genügender Sicherheit die Identität erwiesen. Gegen Alkaloïdreagentien zeigte dieses Alkaloïd ein dem Protopin durchaus entsprechendes Verhalten. In den Krystallformen, Löslichkeitsverhältnissen, Schmelzpunkt, Farbenreactionen, sowie in der Krystallform des Platin- und Gold-Doppelsalzes stimmt es in jeder Beziehung mit dem Protopin überein, welches wir aus Bocconia cordata isolirten.

Beim Nachschlagen in der Literatur über diesen Gegenstand bemerkte ich die auffallende Aehnlichkeit zwischen Protopin, welches das am häufigsten vorkommende Alkaloïd der Papaveraceen ist, und dem Fumarin, welches ebenfalls das häufigst vorkommende Alkaloïd in den Decandolle'schen Fumariaceen ist. Eine vortreffliche Gelegenheit, Vergleichungen dieser beiden Basen zu machen, wurde in dem gleichzeitigen Studium von Bocconia und Adlumia geboten. Eine Probe Fumarin, aus Fumaria officinalis isolirt, wurde auch von

Hrn. P. E. Trowbridge dem Schreiber dieser Abhandlung für weitere Vergleichung freundlichst zur Verfügung gestellt.

Eine Elementar-Analyse der Alkaloïde aus Adlumia und Fumaria konnte nicht gemacht werden, aus Mangel an Material, jedoch stimmten sie in jeder Hinsicht mit einander und mit dem Protopin aus Bocconia cordata überein. Fumarin ist deshalb mit Protopin wahrscheinlich identisch. Diese Identität festzustellen wird meine nächste Aufgabe sein, und für diesen Zweck werden die Pflanzen in grösserem Maassstabe angebaut.

Ob noch andere Alkaloïde in dieser Pflanze vorkommen, darüber kann vorläufig nicht berichtet werden.

Protopin ist noch in folgenden Pflanzen aufgefunden worden: Papaver somniferum[1]), Bocconia (Macleya) cordata[2]), Chelidonium majus[3]), Escholtzia californica[4]), Sanguinaria canadensis[5]) und in Stylophorum diphyllum[6]) (?).

Ueber Fumarin ist zu verschiedenen Zeiten von Peschier[7]), Hannon[8]), Preuss[9]), und Reichwald[10]) in Fumaria officinalis berichtet worden. Battandier[11]) isolirte Fumarin aus Glaucium corniculatum und aus einem halben Dutzend Fumariaceen. Später berichtete er über die Auffindung von Fumarin in Bocconia frutescens[12]).

Wenn es sich weiter herausstellt, dass diese beiden Alkaloïde in der That identisch sind, dann sollte dem Namen Fumarin in der Literatur Priorität gegeben werden und der Name Protopin wegfallen; denn wie die Literatur zeigt, war Fumarin längst bekannt, ehe Hesse dasselbe Alkaloïd mit dem Namen Protopin belegt.

School of Pharmacy, University of Michigan. Ann Arbor, Mich.

---

[1]) Hesse, Ann. d. Chem. Suppl. 8, 318.
[2]) Eijkman, Rec. trav. chim. 3, 162. Murrill und Schlotterbeck, vgl. die folgende Abhandlung. [3]) Selle, Arch. Pharm. 228, 441.
[4]) Dankworth, Inaug., Dissert. Erlangen, 1890.
[5]) Koenig und Dietz, Arch. Pharm. 231, 145.
[6]) Selle, Arch. Pharm. 228, 96.
[7]) Jahresber. Fortschr. physik. Wiss. 1832, 245.
[8]) Jahresber. Fortschr. physik. Wiss. 1852, 550.
[9]) Zeitschr. f. Chem. 1866, 2, 414.
[10]) Russ. Zeitschr. Pharm. 28, 161.
[11]) Compt. rend. 114, 1122. [12]) Compt. rend. 120, 1276.

454. Paul Murrill und J. O. Schlotterbeck: Beiträge zur Kenntniss der Alkaloïde aus Bocconia cordata.

(Eingegangen am 13. August.)

Die in Japan heimische Bocconia cordata ist durch Blumenzüchter und Landschaftsgärtner mit Erfolg in die Vereinigten Staaten eingeführt worden, in denen sie unter dem Namen Celandine-Baum allgemeiner bekannt ist. Sie ist eine winterharte, perennirende Pflanze, die eine Höhe von 1—2 m erreicht und sich kriechend verbreitet. Wir wurden zuerst mit ihr bekannt, als sie auf ziemlich unaufgeklärte Weise in den botanischen Garten der hiesigen Universität eindrang. Die Aehnlichkeit ihrer Blätter mit denen der Sanguinaria, die Farbe des Saftes, sowie andere kleinere morphologische Eigenthümlichkeiten, erinnerten uns sofort an die Familieneigenschaften der Papaveraceen und führten uns später zur Identificirung der Pflanze. Das Originalgewächs und die Samen des folgenden Jahres wurden sorgfältig gepflegt, sodass wir schliesslich genügend (ungefähr 2 kg) des getrockneten Rhizoms hatten, um diese vorläufige Untersuchung ausführen zu können.

Nach dem Index Kewensis sind Bocconia und Macleya synonyme Genera, bei denen der erstere Name bevorzugt wird, während Engler und Prantl einen kleinen Unterschied zwischen beiden machen. So ist unsere Pflanze identisch mit der von Eijkman[1]) untersuchten Macleya cordata; doch wollen wir an der angenommenen Identität der beiden Genera und der Bezeichnung Bocconia cordata festhalten.

Zur Extraction der Drogue wurde zuerst 50-proc. Alkohol mit 2-proc. Essigsäure verwendet und eine Woche lang extrahirt, nach welcher Zeit das Percolat mit Mayer's und Wagner's Reagens noch einen reichlichen Niederschlag gab. Dann wurde die Extraction mit sehr verdünnter Essigsäure fortgeführt, doch liess sich kaum ein besseres Resultat erzielen. Am erfolgreichsten waren wir, als das trockne Mark mit Ammoniakwasser angefeuchtet, dann in einem Strom warmer Luft wieder getrocknet und nunmehr mit heissem Chloroform ausgezogen wurde. Auf diesem Wege liess sich die Drogue leicht erschöpfen; gleichzeitig extrahirten geringe Mengen schmieriger Substanzen und wurden durch Behandeln des Rückstandes mit angesäuertem Wasser entfernt.

Alkaloïde fanden sich in allen Theilen der Pflanze, in den Blättern, Blüthen, Früchten, Stengeln und Rhizomen; die Letzteren lieferten jedoch die reichlichste Ausbeute.

[1]) Rec. trav. chim. 3, 182.

Die angesäuerten, wässrigen und alkoholischen Extracte wurden vermischt, bis zur Harzconsistenz eingedampft, dann wiederholt mit durch Essigsäure angesäuertem Wasser aufgenommen und filtrirt. Das Filtrat wurde mit Bleiessig ausgefällt, wieder filtrirt und dann der Ueberschuss des Bleis mittels Schwefelwasserstoff entfernt. Nach der Filtration wurde die Alkaloïdlösung auf ein kleines Volumen eingedampft, wobei man Sorge trug, dass sie immer schwach sauer blieb. Durch diesen Reinigungsprocess gingen beträchtliche Mengen Alkaloïd verloren, welche dem Bleiniederschlag anhafteten. Das Chloroform wurde aus dem Chloroform-Extract entfernt und der Rückstand, wie oben beschrieben, mit verdünnter Essigsäure aufgenommen. Starke Mineralsäuren durften deshalb nicht verwendet werden, weil ihre Salze in Wasser zu schwer löslich sind. Die filtrirte saure Lösung erscheint, wie sie aus dem Chloroform-Extract gewonnen wird, tief blutroth, während diejenige aus der vermischten wässrigen und alkoholischen Extraction nur wenig gefärbt ist.

Auf Grund der morphologischen Aehnlichkeiten zwischen Bocconia, Sanguinaria und Chelidonium liessen sich Beziehungen zwischen den Alkaloïden der Bocconia und denen der letztgenannten Pflanzen voraussehen. In dieser Hinsicht wurden unsere Erwartungen dann auch nicht getäuscht. Bei seinen Untersuchungen über die Macleya cordata isolirte Eijkman das Macleyin (Protopin) und wies auch auf die Gegenwart von Sanguinarin hin, eines farblosen Alkaloïds, das blutrothe Salze bildet. Letzteres untersuchte er jedoch nicht näher, sondern beschränkte die Identificirung auf die blutrothe Färbung, welche sich in dem Alkaloïdgemisch zeigte. Bezüglich der Gegenwart weiterer Alkaloïde macht er keine Andeutungen.

Die Trennung der Alkaloïde ist eine schwierige und zeitraubende Aufgabe; sie gelang jedoch durch die Wahl geeigneter Solventien und häufiges Umkrystallisiren. Die Lösung aus den vereinigten, wässrigen und alkoholischen Extracten wurde in einem Scheidetrichter mit Ammoniak alkalisch gemacht, wobei sich ein reichlicher, flockiger Niederschlag abschied; dann wurde eine beträchtliche Menge Aether zugegeben und durchgeschüttelt, wobei sich die Alkaloïde leicht lösten.

Nunmehr wurde die wässrige Lösung schnell abgezogen, die ätherische Schicht filtrirt und in einer lose bedeckten Schale zur Krystallisation beiseite gestellt. Sehr bald erschienen Krystalle von zwei verschiedenen Formen: kleine, undurchsichtige Warzen oder Sphärokrystalle und ziemlich grosse, durchsichtige Prismen, die häufig zu Aggregaten vereinigt waren. Die beiden Arten von Krystallen können durch Aussuchen ziemlich leicht getrennt und durch häufiges Umkrystallisiren gereinigt werden. Die kleinen, undurchsichtigen Warzen lassen sich reinigen, indem man sie mit Alkohol, in welchem sie sehr wenig löslich sind, auskocht und dann aus Alkohol-Chloroform um-

krystallisirt; falls erforderlich, kann man sie auch in Essigsäure lösen, mit Ammoniak wieder ausfällen und aus Aether krystallisiren. In ihrem Verhalten gegen Lösungsmittel, starke Säuren und Alkaloïdreagentien, sowie in der Krystallform und dem Schmelzpunkt stimmen diese Warzen mit dem Alkaloïd Protopin überein.

Die ziemlich grossen, durchsichtigen Prismen reinigt man durch Krystallisiren aus Alkohol und Umlösen aus Essigester, Alkohol oder einer Mischung der beiden Letzteren. Ihre Eigenschaften stimmen in jeder Hinsicht mit denen des β-Homochelidonins überein.

Der harzige Rückstand des Chloroform-Extractes wurde wiederholt mit verdünnter Essigsäure erwärmt, bis das Alkaloïd herausgelöst war, die Lösungen wurden filtrirt und auf ein kleines Volumen eingedampft. Die so gewonnene Lösung verdankt ihre intensiv rothe Farbe wahrscheinlich nicht allein dem Sanguinarin, sondern zum Theil auch einem anderen, bisher noch nicht völlig untersuchten Körper. Um diese Verunreinigung soweit als möglich zu entfernen, wurde die Lösung in einen Scheidetrichter gebracht, mit Schwefelsäure stark sauer gemacht und mehrmals mit Chloroform durchgeschüttelt. Die Sulfate einiger der Alkaloïde scheiden sich hierbei ab und können mittels der Saugpumpe abfiltrirt werden. Die gefällten Sulfate wurden mit wenig Wasser abgespült, während die gemischten wässrigen und Chloroform-Lösungen in den Scheidetrichter zurückgegossen wurden, um die Abtrennung der letzteren Flüssigkeit zu bewirken. Die gewaschenen Sulfate werden unter gelindem Erwärmen in Wasser gelöst und dann mit der wässrigen Lösung im Scheidetrichter vereinigt. Macht man nunmehr mit Ammoniak alkalisch und schüttelt wie oben angegeben mit Aether aus, so krystallisiren Protopin und β-Homochelidonin wiederum gemeinsam aus und können durch Auslesen oder mittels siedendem Alkohol getrennt werden.

Die Mutterlaugen von allen diesen Krystallisationen und die Waschflüssigkeiten wurden vereinigt und der freiwilligen Verdunstung überlassen. Da sie Alkohol im Ueberschuss enthalten, so setzt sich das in Alkohol praktisch unlösliche Protopin aus ihnen vollständig ab, und schliesslich hinterbleibt ein Rückstand, welcher das β-Homochelidonin und andere Alkaloïde, sowie die Verunreinigungen enthält. Der Rückstand wird unter Erwärmen in Eisessig gelöst und die Lösung nach dem Erkalten in das Doppelte ihres Volumens Wasser eingegossen. Hierbei schied sich eine harzige Fällung ab, die wir noch nicht näher untersucht haben. Das rothe oder orangerothe Filtrat von Letzterer wurde mit Ammoniak alkalisch gemacht, mit Aether ausgeschüttelt und die ätherische Lösung zur Krystallisation bei Seite gestellt. Hierbei schieden sich grosse, warzige, blassroth gefärbte Aggregate ab, neben den charakteristischen Prismen des β-Homochelidonins. Diese lassen sich theilweise mittels der Hand

trennen, vollständiger jedoch durch Behandeln mit Essigester, welcher nur die warzigen Aggregate ungelöst lässt. Diese wurden aus einer Mischung von Essigester und Alkohol umkrystallisirt und als Chelerythrin erkannt.

Falls Sanguinarin überhaupt vorhanden war, so dürfte seine Menge nur äusserst gering gewesen sein, denn alle Versuche, es aus dem uns zur Verfügung stehenden Material abzuscheiden, blieben erfolglos. Will man jedoch die beständige blutrothe Färbung des Alkaloïdgemisches als genügend beweiskräftig ansehen, so dürfte im Sinne Eijkman's die Gegenwart des Sanguinarins in der untersuchten Drogue als sichergestellt gelten.

Protopin, $C_{20}H_{19}NO_5$.

Dieses Alkaloïd kommt in dem Rhizom der Pflanze in so reichlicher Menge vor, dass es nahezu zwei Drittel des gesammten Alkaloïdgehaltes ausmacht. Es ist beschrieben als weisse, warzige Conglomerate oder durchsichtige monokline Prismen. Letztere werden aus Alkohol-Chloroform erhalten, während sich Erstere aus anderen Solventien abzuscheiden pflegen, doch ist es nichts Ungewöhnliches, dass sich beide Krystallformen aus derselben Lösung neben einander absetzen. Das Protopin zeigt das merkwürdige Verhalten, dass es frisch gefällt in Aether sehr leicht löslich, in krystallinischer Form dagegen in Aether nur äusserst wenig löslich ist. Der Schmelzpunkt wird verschieden, von 201—207°, angegeben. Von uns dargestellte und ganz reine Substanz schmolz bei 204°, bezw. bei 208° corr. Die von dem Einen von uns am Protopin aus Adlumia cirrhosa beobachtete Abweichung im Schmelzpunkt ist zweifellos durch eine Beimischung, bezw. durch den verschiedenen Reinheitsgrad der einzelnen Präparate zu erklären. Der Versuch soll noch mit grösseren Mengen Material aus beiden Pflanzen wiederholt werden, wobei sich sicherlich die geringe Differenz in der betreffenden Angabe beseitigen lassen wird.

Das Protopin wurde zuerst (1870) von Hesse[1]) aus dem Opium isolirt; 1884 fand es Eijkman[2]) in der Macleya (Bocconia) cordata und 1890 Selle[3]) im Chelidonium majus; im gleichen Jahre wies es Dankworth[4]) in Escholtzia nach; 1890—91 entdeckten es Koenig und Tietz[5]) in Sanguinaria canadensis und 1900 gewann es der Eine[6]) von uns aus Adlumia cirrhosa. Wir halten das Alkaloïd auch für identisch mit dem Fumarin aus Fumaria officinalis

[1]) Ann. d. Chem., Suppl. 8, 318. [2]) Rec. trav chim. 3, 182.
[3]) Arch. Pharm. 228, 456. [4]) Inaug.-Dissert., Erlangen.
[5]) Arch. Pharm. 231, 170.
[6]) Schlotterbeck, vgl. die voranstehende Mittheilung.

und sehen uns in unserer Ansicht bestärkt durch seine Auffindung in der Adlumia.

Für das Protopin sind zwei Formeln vorgeschlagen worden, welche sich von einander um H_2 unterscheiden. Die von Hesse, Eijkman und den Verfassern dieser Mittheilung gefundenen Zahlen stimmen am besten auf die in der Ueberschrift gegebene Formel, während Schmidt die Zusammensetzung $C_{21}H_{17}NO_5$ annimmt.

Das Alkaloïd lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

	Ber. für $C_{20}H_{17}NO_5$.	Ber. für $C_{20}H_{19}NO_5$.	Gef.
C	68.344	67.953	67.64, 68.06.
H	4.880	5.423	5.52, 5.64, 5.65, 5.59, 5.61.
N	3.995	3.966	4.17.

β-Homochelidonin, $C_{21}H_{21}NO_5$.

Dieses Alkaloïd kommt, neben dem Protopin, in der Bocconia cordata, bezw. in deren Rhizom in so reichlicher Menge vor, dass es ungefähr $^1/_3$ des Gesammtalkaloïdgehaltes desselben bildet. Es wurde von Schmidt als farblose, nadelige Krystalle beschrieben, die sich zu Warzen gruppiren und bei 192° schmelzen. Das β-Homochelidonin ist zuerst von Selle[1]) aufgefunden worden, der es aus Chelidonium majus isolirte. Später wurde es auch in der Sanguinaria canadensis nachgewiesen. Mit ihm wahrscheinlich identisch ist das Bocconin, welches Battandier[2]) aus der Bocconia frutescens isolirte. Das Alkaloïd ist sehr löslich in Chloroform und leicht löslich in Essigester; seine Löslichkeit in Aether ist nahezu die gleiche wie die des Protopins.

Unser Präparat schmolz bei 155°, bezw. 158.5° corr. In allen seinen physikalischen Eigenschaften stimmte es mit dem als β-Homochelidonin beschriebenen Alkaloïd überein.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

$C_{21}H_{21}NO_5$ Ber. C 68.625, H 5.766.
Gef. » 68.40, 68.10, » 5.84, 6.12.

Chelerythrin, $C_{21}H_{17}NO_4 + C_2H_5.OH$.

Dieses Alkaloïd findet sich im Rhizom der Bocconia cordata nur in sehr geringen Mengen. Es wurde aus der Drogue auf dem oben beschriebenen Wege abgeschieden und vorwiegend durch seine Eigenschaft identificirt, citronengelbe Salze zu bilden. Es scheint, je nach der Art des Solvens, aus welchem es sich abscheidet, verschiedene Krystallformen annehmen zu können. Aus Essigester kommt es in durchsichtigen Krystallen heraus, die denen des β-Homochelidonins gleichen, abgesehen davon, dass sie etwas röthlich gefärbt sind. Aus einer Mischung von Essigester und Alkohol schiesst es häufig in

[1]) Arch. Pharm. 228, 443. [2]) Compt. rend. 120, 1277.

Bündeln oder Rosetten prismatischer Krystalle an. Die letzten Spuren der röthlichen Färbung zu entfernen, ist äusserst schwierig; dagegen verschwindet die blaue Fluorescenz der Lösungen in dem Maasse, wie die Substanz reiner wird; wir glauben deshalb, dass diese Fluorescenz nicht, wie Koenig und Tietz annehmen, eine Eigenthümlichkeit des Alkaloïds ist, sondern eher eines Zersetzungsproducts desselben oder eines ihm sehr ähnlichen Bitterstoffs. Der Schmelzpunkt liegt bei 203°. Das Chelerythrin ist in allen Solventien, mit Ausnahme des Chloroforms, welches es leicht löst, nur ziemlich wenig löslich. Heisser Essigester ist das geeignetste Krystallisationsmittel. Nach früheren Angaben soll es mit 1 Mol. Alkohol krystallisiren; die uns zur Verfügung stehende Menge Material reichte leider zu einer Analyse nicht aus.

Sanguinarin, $C_{20}H_{15}NO_4 + H_2O$.

Eijkman berichtete über den Nachweis des Sanguinarins in der Bocconia cordata; wie oben erwähnt, beobachteten auch wir eine stetige blutrothe Färbung des Alkaloïdgemisches, ohne dass es uns jedoch gelungen wäre, das Alkaloïd in reiner Form zu isoliren. Als wir das blutrothe Gemisch, aus welchem Protopin und β-Homochelidonin, sowie etwas Chelerythrin entfernt waren, weiter reinigten, erhielten wir immer noch etwas Chelerythrin, ohne dass uns die Isolirung freien Sanguinarins auch nur in einem Falle möglich gewesen wäre. Bei der Verarbeitung grösserer Substanzmengen hoffen wir jedoch in die Lage zu kommen, die An- oder Abwesenheit dieses Alkaloïds sicher feststellen zu können.

Nachschrift. Als obige Arbeit schon mehrere Wochen niedergeschrieben war, wurde unsere Aufmerksamkeit auf einen Artikel über Macleya cordata gelenkt, den K. Hopfgartner in den Monatsheften für Chemie (19, 179) veröffentlicht hat. Wegen der von den Gelehrten ohne Unterschied gebrauchten Genera-Namen Bocconia und Macleya wurde diese Untersuchung bei der Durchsicht der neueren Literatur leider übersehen. Hopfgartner arbeitete nicht wie wir vorwiegend mit dem Rhizom, sondern beschränkte sich auf die Blätter und Stengel. Er fand Protopin und β-Homochelidonin, aber weder Chelerythrin noch Sanguinarin. Unsere Resultate bezüglich des Protopins stimmen praktisch mit den seinigen überein, abgesehen davon, dass er für das β-Homochelidonin die Formel $C_{21}H_{23}NO_5$ bevorzugt. Die Voraussage Hopfgartner's, dass dieses Alkaloïd in dem Rhizom nur in sehr geringer Menge, bezw. garnicht vorkommen würde, haben die Ergebnisse unserer Arbeit nicht bestätigt.

School of Pharmacy, University of Michigan. Ann Arbor (Mich.).

455. Kurt Fränkel: Zur Kenntniss des Dihydroisoindols (*o*-Xylylenimins).

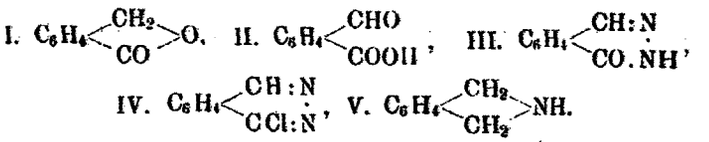
[Aus dem I. Berliner Chem. Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 6. October.)

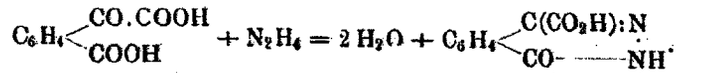
Die in der Ueberschrift genannte, von S. Gabriel und A. Neumann[1]) entdeckte Base, $C_6H_4(CH_2)_2NH$, ist noch wenig untersucht: man kennt bisher nur ihr Nitrosamin, Gold- und Platin-Salz, sowie einige Homologe, die von M. Scholtz[2]) dargestellt worden sind.

Um die Base genauer zu charakterisiren, habe ich einige ihrer Derivate hergestellt, die ich im Folgenden kurz beschreibe.

Zur Gewinnung des Dihydroisoindols wird Phtalid (I) über das Bromphtalid in Phtalaldehydsäure (II) verwandelt und diese mit Hydrazin in Phtalazon (III) übergeführt; Letzteres giebt mit Phosphorchlorid Chlorphtalazin (IV), das sich zur gewünschten Base (V) reduciren lässt:



An diese Darstellungsweise knüpfte ich beim Phtalazon an, welches vortheilhafter nach v. Rothenburg[3]) aus der Phtalazoncarbonsäure (= Benzopyridazolon-3-carbonsäure) bereitet wird, die sich ihrerseits aus der leicht zugänglichen Phtalonsäure und Hydrazin bildet:



Zur Darstellung der Phtalazoncarbonsäure brauchte ich keine reine Phtalonsäure, konnte vielmehr wie folgt verfahren:

Gemäss der Angabe von Graebe oxydirte ich 100 g Naphtalin mit 625 g Kaliumpermanganat in 6¼ L Wasser. Die vom Braunstein abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit 45 g Hydrazinsulfat erhitzt und auf ein kleines Volumen eingedampft. Nach dem Erkalten fiel durch Zusatz von 250 ccm Salzsäure die Phtalazoncarbonsäure als weisses Krystallpulver aus.

Den Angaben v. Rothenburg's möchte ich noch hinzufügen, dass die Säure ein schwer lösliches Ammoniumsalz, $C_9H_5N_2O_3.NH_4 + H_2O$, bildet; es entsteht, wenn man die Säure mit über-

[1]) Diese Berichte 26, 525.

[2]) Diese Berichte 31, 414, 627, 1154, 1709.

[3]) Journ. für prakt. Chem. 51, 410.

schüssigem Ammoniak tüchtig durchschüttelt, löst sich in heissem Wasser und krystallisirt beim Erkalten in schönen, weissen Säulen vom Schmp. 237° aus.

0.2701 g Sbst.: 0.473 g CO_2, 0.1232 g H_2O. — 0.1672 g Sbst.: 27.8 ccm N (21°, 759 mm).

$C_9H_{11}O_4N_3$. Ber. C 48.00, H 4.88, N 18.67.
Gef. » 47.76, » 5.06, » 18.9.

Beim Schütteln von 1 g Phtalazoncarbonsäure mit 10 ccm Phosphoroxychlorid und 2 g Phosphorpentachlorid in einer Stöpselflasche, unter zeitweisem Eintauchen in ein Wasserbad von 60°, vollzieht sich die Bildung von

Phtalazoncarbonsäurechlorid, $C_9H_5O_2N_2Cl$,

und zwar ohne dass Lösung eintritt; die Säure verliert allmählich ihr körniges Aussehen und geht in einen Krystallbrei über; ist dies geschehen, so saugt man den Niederschlag rasch ab und lässt ihn auf Thon einige Zeit im Exsiccator stehen. Aus ganz trocknem Benzol umkrystallisirt, bildet er weisse Nadeln, welche bei 183° sintern und bei 186° schmelzen; an feuchter Luft zersetzen sie sich sehr leicht.

0.1375 g Sbst.: 0.093 g AgCl.

$C_9H_5O_2N_2Cl$. Ber. Cl 17.03. Gef. Cl 17.01.

Beim Lösen des Säurechlorids in heissem Aethylalkohol bildet sich der

Phtalazoncarbonsäureäthylester, $C_9H_5O_4N_2.C_2H_5$,

welcher beim Erkalten in schönen, verfilzten, weissen Nädelchen vom Schmp. 169° auskrystallisirt.

0.149 g Sbst.: 0.3328 g CO_2, 0.0675 g H_2O. — 0.151 g Sbst.: 17.1 ccm N (22.5°, 757 mm).

$C_{11}H_{10}N_2O_3$. Ber. C 60.55, H 4.58, N 12.84.
Gef. » 60.92, » 5.03, » 12.75.

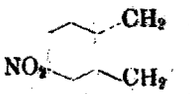
Der Methylester, den bereits v. Rothenburg aus phtalazoncarbonsaurem Silber mit Jodmethyl dargestellt hat, schmilzt, wie ich fand, bei 211° und lässt sich auch aus dem Säurechlorid gewinnen.

Versuche, den Sauerstoff der Carbonylgruppe der Phtalazoncarbonsäure und ihrer Ester durch Chlor auszutauschen, unter Anwendung von Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid bei 100°, blieben erfolglos. Auch in anderer Beziehung zeigt sich die Säure sehr indifferent. Als ihre Lösung in rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure erwärmt und dann auf Eis gegossen wurde, schied sie sich wieder aus. Jedenfalls trägt die Carboxylgruppe zur Befestigung des Stickstoffringes bei: denn bringt man Phtalazon in das kalte Säuregemisch, so erwärmt sich dieses von selbst bis auf 50°, und es tritt Spaltung in Ammoniak und Phtalimid ein.

Die Phtalazoncarbonsäure wurde in einer Porzellanschale über freier Flamme vorsichtig zum Schmelzen gebracht, wobei sie sich, wie bereits v. Rothenburg angiebt, in Phtalazon verwandelt.

50 g Säure lieferten 30 g Phtalazon, d. h. 80 pCt. der Theorie. Aus Letzterem wurde nach Gabriel und Neumann das Dihydroisoindol bereitet.

I. Nitrirung des Benzolkerns.

4-Nitrodihydroisoindol, 

1 g Dihydroisoindol wird unter starker Kühlung in 4 ccm concentrirter Schwefelsäure eingetröpfelt. Es scheidet sich dabei das schwefelsaure Salz in Krystallen ab, welches man durch Erwärmen auf dem Wasserbade in Lösung bringt. Sodann versetzt man die Lösung unter beständiger Eiskühlung tropfenweise mit 1 g entrötheter, starker Salpetersäure. Dabei wird die Flüssigkeit schwach dunkel, hellt sich aber nach 5 Minuten langem Erwärmen auf dem Wasserbade wieder auf (Lösung A).

Mit Wasser verdünnt und mit Kali übersättigt, liefert sie eine ölige Base, die man mit Aether extrahirt. Ihre Formel wurde durch die Analyse der folgenden Salze festgestellt.

Das Hydrochlorat, $C_8H_7(NO_2)NH.HCl$, krystallisirt aus wenig Wasser in weissen Nadeln, welche unscharf über 250° schmelzen.

0.2387 g Sbst.: 0.17 g AgCl.

$C_8H_9N_2O_2Cl$. Ber. Cl 17.72. Gef. Cl 17.62.

Das Sulfat, $C_8H_7(NO_2)NH.H_2SO_4$, hat die Eigenschaft, in kalter Schwefelsäure bestimmter Concentration nicht oder schwer löslich zu sein. Man erhält es daher, wenn man die oben erwähnte Lösung A mit 5 ccm Wasser unter Kühlung versetzt, wobei sie zu einem Krystallbrei erstarrt; über Asbest abgesaugt und aus gewöhnlichem Alkohol umkrystallisirt, liefert er weisse Nädelchen, die in kaltem Wasser sehr leicht löslich sind und unscharf zwischen 240—260° schmelzen.

0.1874 g Sbst.: 0.2524 g CO_2, 0.0701 g H_2O. — 0.1754 g Sbst.: 0.1565 g $BaSO_4$.

$C_8H_{10}N_2O_6S$. Ber. C 36.64, H 3.81, S 12.22.
Gef. » 36.73, » 4.15, » 12.25.

Das Nitrat, $C_8H_7(NO_2)NH.HNO_3$, eignet sich noch besser als das Sulfat zur Isolirung des Nitrodihydroisoindols, da es in verdünnter Salpetersäure und in kaltem Wasser nahezu unlöslich ist. Wenn beim Nitriren statt der berechneten Menge Salpetersäure ein Ueberschuss angewendet und dann das Gemisch in Wasser gegossen

wird, scheidet sich das Nitrat direct aus. Es löst sich in heissem Wasser und krystallisirt daraus beim Erkalten in quadratischen Säulen. Beim Erhitzen verpufft es unter Feuererscheinung und schmilzt bei 158° unter Zersetzung.

0.1714 g Sbst.: 27.7 ccm N (17°, 745 mm).

$C_8H_9N_3O_3$. Ber. N 18.5. Gef. N 18.38.

Um die Stellung der Nitro-Gruppe nachzuweisen, wurden 4 g Nitrodihydroisoindolsulfat mit 6 g Kaliumbichromat und 60 ccm verdünnter Schwefelsäure ($H_2SO_4:H_2O = 1:3$) auf dem Wasserbade unter Schütteln gelöst. Die Flüssigkeit färbte sich dunkel, und nach kurzer Zeit schieden sich Krystalle (A) aus (ca 1 g). Die davon abfiltrirte Flüssigkeit wurde weiter auf dem Wasserbade erwärmt, und als sie nach drei Stunden rein grün geworden war, liess sich durch Schütteln mit Aether ein Oel ausziehen, welches an Wasser 4-Nitrophtalsäure vom Schmp. 161° abgab.

Die zuvor erwähnten Krystalle (A) stellten das zugehörige Imid, d. h. 4-Nitrophtalimid, $NO_2.C_6H_3(CO)_2NH$, dar; aus heissem Wasser umkrystallisirt, bildet es weisse Nadeln, die bei 193—195° schmelzen.

0.1604 g Sbst.: 0.2922 g CO_2, 0.0359 g H_2O. — 0.1433 g Sbst: 18 ccm N (16°, 755 mm).

$C_8H_4N_2O_4$. Ber. C 50.00, H 2.08, N 14.58.
Gef. » 49.68, » 2.48, » 14.55.

Das Nitrosamin des 4-Nitrodihydroisoindols, $NO_2.C_8H_7N.NO$, fällt aus, wenn man molekulare Mengen *m*-Nitrodihydroisoindolsulfat und Natriumnitrit in wässriger Lösung zusammenbringt, und stellt, aus Alkohol umkrystallisirt, gelbbraune Prismen vom Schmp. 168—169° dar.

0.1853 g Sbst.: 0.3384 g CO_2, 0.0652 g H_2O. — 0.1751 g Sbst.: 34 ccm N (21°, 743 mm).

$C_8H_7N_3O_3$. Ber. C 49.74, H 3.62, N 21.76.
Gef. » 49.81, » 3.91, » 21.59.

4-Amidodihydroisoindol, $NH_2.C_8H_7:NH$.

2 g schwefelsaures *m*-Nitrodihydroisoindol werden in wenig Wasser heiss gelöst, mit nur soviel verdünnter Salzsäure versetzt, dass sich noch keine Fällung abschied, und nach Zusatz von 6 g Zinnchlorür auf dem Wasserbade eingeengt. Beim Erkalten schiesst ein Zinnchloriddoppelsalz an, aus welchem man durch Zersetzen mit überschüssiger Kalilauge und Ausziehen mit Aether die Amidobase isolirt. Dieselbe lässt sich aus der ätherischen Lösung durch Kohlensäure als kohlensaures Salz fällen.

Zur Analyse verwandelte ich sie in das Pikrat, $C_8H_{10}N_2.C_6H_3N_3O_7$, welches aus der wässrigen Lösung des kohlensauren Salzes in gelben

Nadeln ausfällt, die bei 185° sich bräunen, bei 200° sintern und bei 203 - 204° schmelzen.

0.1648 g Sbst.: 0.2788 g CO_2, 0.0581 g H_2O. — 0.118 g Sbst.: 19.8 ccm N (20°, 756 mm).

$C_{14}H_{13}N_5O_7$. Ber. C 46.28, H 3.58, N 19.28.
Gef. » 46.14, » 3.91, » 19.09.

II. Substitutionen am Stickstoff.

1. Benzoyldihydroisoindol, $C_8H_8N.COC_6H_5$,

wird in üblicher Weise mit überschüssiger Kalilauge und Benzoylchlorid erhalten, ist leicht löslich in Alkohol, Benzol und Toluol, und fällt aus Ligroïn in schönen, schwach rosa gefärbten, quadratischen Täfelchen vom Schmp. 100° aus.

0.224 g Sbst.: 12 ccm N (19°, 757 mm).

$C_{15}H_{13}ON$. Ber. N 6.27. Gef. N 6.13.

2. o-Xylylenhydrazin, $C_6H_4(CH_2)_2:N.NH_2$,

bildet sich, wenn man 1 g Nitrosodihydroisoindol mit 3.5 g Zinkstaub und 7.2 g 50-procentiger Essigsäure in 10 ccm Wasser reducirt, indem man unter zweistündigem Rühren die angegebene Menge Essigsäure in der Kälte zutropfen lässt und dann 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Die Lösung wird vom Zinkstaub abgegossen, mit Kalilauge übersättigt und mit Aether ausgezogen. Beim Verdunsten desselben hinterbleibt ein braungelbes Oel, welches an der Luft Kohlensäure anzieht. Die Lösung der Base reducirt Fehling'sche Lösung beim Erwärmen.

Zur Feststellung der Formel wurden folgende Salze analysirt:

Das Hydrochlorat, $C_8H_8N_2H_2.HCl$, weisse, leicht wasserlösliche Nadeln, welche unter Dunkelfärbung bei 190—194° schmelzen.

0.135 g Sbst.: 0.28 g CO_2, 0.0866 g H_2O. — 0.1576 g Sbst.: 22.6 ccm N (27°, 755 mm). — 0.126 g Sbst.: 0.1089 g AgCl.

$C_8H_{11}N_2Cl$. Ber. C 56.31, H 6.45, N 16.42, Cl 20.82.
Gef. » 56.52, » 7.13, » 15.97, » 21.38.

Pikrat, $C_8H_8N_2H_2.C_6H_3N_3O_7 + \frac{1}{2}H_2O$. Aequimolekulare Mengen salzsauren Xylylenhydrazins und Pikrinsäure geben in wässriger Lösung einen zunächst amorphen Niederschlag, der aber bald krystallinisch wird. Aus heissem Wasser scheidet er sich beim Erkalten in langen, gelben Nadeln vom Schmp. 96—97° aus. Sie wurden über Schwefelsäure getrocknet. Die gefundenen Analysenzahlen liegen in der Mitte zwischen den für wasserfreies und für ein Mol. Krystallwasser enthaltendes Salz berechneten Formeln und machen daher wahrscheinlich, dass das Pikrat mit $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser krystallisirt.

0.1561 g Sbst.: 0.2587 g CO_2, 0.0576 g H_2O. — 0.1546 g Sbst.: 0.2563 g CO_2, 0.0603 g H_2O. — 0.1466 g Sbst.: 23.6 ccm N (22°, 766 mm). — 0.154 g Sbst.: 25 ccm N (24°, 766 mm).

$C_{14}H_{13}N_5O_7$.	Ber. C 46.28,	H 3.58,	N 19.31.
$C_{14}H_{13}N_5O_7 + 1\,H_2O$.	Ber. » 44.09,	» 3.93,	» 18.37.
$C_{14}H_{13}N_5O_7 + \frac{1}{2}H_2O$.	Ber. » 45.21,	» 3.76,	» 18.81.
	Gef. » 45.20, 45.21,	» 4.00, 4.33,	» 18.48, 18.36.

In normaler Weise bildet das Xylylenhydrazin mit Aldehyden Hydrazone. Zwei derselben sind nachstehend beschrieben.

Benzal-*o*-xylylenhydrazin, $C_6H_8N_2 : CH.C_6H_5$,

scheidet sich beim Schütteln einer wässrigen Lösung salzsauren Xylylenhydrazins mit Benzaldehyd krystallinisch ab. Bessere Ausbeute wird durch Erwärmen der Componenten in alkoholischer Lösung erzielt. Aus Alkohol schiesst es in perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmp. 127—129° an.

0.1128 g Sbst.: 13 ccm (25°, 761 mm).

$C_{15}H_{14}N_2$. Ber. N 12.62. Gef. N 12.86.

o-Oxybenzal-*o*-xylylenhydrazin, $C_8H_8N_2 : CH.C_6H_4.OH$,

wird in heisser, alkoholischer Lösung der Componenten erhalten und krystallisirt in weissen, glänzenden Blättchen vom Schmp. 165—166°.

0.1468 g Sbst.: 0.406 g CO_2, 0.0812 g H_2O.

$C_{15}H_{14}N_2O$. Ber. C 75.63, H 5.88.
Gef. » 75.43, » 6.14.

3. Dihydroisoindylphenylthioharnstoff, $C_6H_5.NH.CS.NC_8H_8$,

fällt aus einer alkoholischen Lösung das Dihydroisoindols auf Zusatz von Phenylsenföl als weisser Niederschlag aus; derselbe ist auch in warmem Alkohol und Eisessig schwer, etwas leichter löslich in Benzol. Aus Toluol krystallisirt er in weissen Blättchen vom Schmp. 226—227°.

0.1286 g Sbst.: 0.1227 g $BaSO_4$.

$C_{15}H_{14}N_2S$. Ber. S 12.60. Gef. S 13.10.

4. Dihydroisoindylallylthioharnstoff, $C_3H_5.NH.CS.NC_8H_8$,

entsteht analog dem vorigen aus Dihydroisoindol und Allylsenföl, und schiesst aus Toluol in schönen, weissen Nadeln vom Schmp. 138—139° an.

0.184 g Sbst.: 0.1978 g $BaSO_4$.

$C_{12}H_{14}N_2S$. Ber. S 14.68. Gef. S 14.76.

Analog den bereits früher von Gabriel untersuchten Allylthioharnstoffen lässt sich auch der vorliegende Körper umlagern und zwar in

5. Propylendihydroisoindyl-pseudo-thioharnstoff,

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>N.C<\begin{matrix}S.CH.CH_3\\N.CH_2\end{matrix}.$$

Zu dem Ende werden 2 g des Thioharnstoffes mit 6 ccm concentrirter Salzsäure vier Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt. Beim Erkalten krystallisirt das salzsaure Salz, welches in verdünnter Salzsäure und in Wasser löslich ist. Durch Ammoniak fällt daraus der Pseudothioharnstoff als Oel, wird aber bald krystallinisch. Aus wenig Essigester kann man ihn in langen, weissen Nadeln vom Schmp. 78—80° erhalten.

0.1625 g Sbst.: 0.176 g $BaSO_4$.

$C_{12}H_{14}N_2S$. Ber. S 14.68. Gef. S 14.87.

Tertiäre und quaternäre Ammoniumbasen des Dihydroisoindols sind bereits von M. Scholtz[1]) dargestellt worden.

Hier sei noch einer eigenthümlichen Umsetzung gedacht, durch welche der genannte Autor den Uebergang von quaternären zu einer tertiären Base bewerkstelligt hat.

Das aus Xylylenbromid und Diäthylamin erhältliche Diäthyldihydroisoindyliumbromid, $C_6H_4(CH_2):N(C_2H_5)_2Br$, konnte durch 10-stündiges Erhitzen mit Ammoniak auf 200° in Aethyldihydroisoindol, $C_6H_4(CH_2)_2N.C_2H_5$, verwandelt werden.

Ich habe auf anderem Wege die analoge Methylverbindung herstellen können.

6. Dimethyldihydroisoindyliumjodid, $C_6H_4(CH_2)_2N(CH_3)_2J$.

4 g freies Dihydroisoindol werden in 15 ccm Methylalkohol gelöst und mit 10 g Methyljodid versetzt. Sofort gesteht das Gemisch zu einem Brei von weissen Blättchen. Zur Vervollständigung der Reaction erwärmt man noch ½ Stunde auf dem Wasserbade am Rückflusskühler und filtrirt nach dem Erkalten die Krystalle (4½ g) ab. Aus dem Filtrat lassen sich durch Zusatz von Aether noch weitere 2 g fällen. Diese Anschüsse stellen ein Gemisch von quaternärem Jodid mit jodwasserstoffsaurem Dihydroisoindol dar.

Zur Trennung wird das Gemisch in Wasser gelöst, mit Kalilauge schwach übersättigt und durch einen Dampfstrom vom Dihydroisoindol befreit. Den Kolbeninhalt dampft man zur Trockne. Aus dem hinterbliebenen Gemisch von Jodkalium mit dem quaternären Jodid lässt sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol Letzteres rein darstellen. Ausbeute 3½ g. Es bildet weisse, glänzende Blättchen, welche unter Dunkelfärbung bei 244—245° schmelzen. Beim Erhitzen im Vacuum destilliren sie unzersetzt.

[1]) l. c.

0.1857 g Sbst.: 0.1595 g AgJ.

$C_{10}H_{14}NJ$. Ber. J 46.18. Gef. J 46.41.

Durch Schütteln der wässrigen Lösung des Jodids mit Chlorsilber tauscht sich darin Jod gegen Chlor aus. Aus dem so erhaltenen Dimethyldihydroisoindyliumchlorid wurden folgende Salze dargestellt.

Das Chloroplatinat, $(C_{10}H_{14}NCl)_2PtCl_4$, scheidet sich in orangegelben Nadeln vom Schmp. 225° aus.

0.1267 g Sbst: 0.0352 g Pt.

$C_{20}H_{28}N_2Cl_6Pt$. Ber. Pt 27.59. Gef. Pt 27.78.

Das Pikrat, $C_{10}H_{14}N.C_6H_2N_3O_7$, fällt zuerst amorph aus, wird aber bald krystallinisch. Durch Umkrystallisiren aus Wasser liess es sich in grossen Nadeln vom Schmp. 145° erhalten.

0.1221 g Sbst.: 16.2 ccm N (26°, 757 mm).

$C_{16}H_{16}O_7N_4$. Ber. N 14.89. Gef. N 14.70.

Das Goldsalz, $C_{10}H_{14}NCl.AuCl_3$, scheidet sich in gelben Nadeln ab, welche aus heissem Wasser umkrystallisirbar sind. Schmp. 178°.

0.1944 g Sbst.: 0.0789 g Au.

$C_{10}H_{14}NCl_4Au$. Ber. Au 40.45. Gef. Au 40.58

Die dem Dimethyldihydroisoindyliumjodid entsprechende Ammoniumbase erhielt ich durch Schütteln einer wässrigen Lösung des Jodids mit Silberoxyd, Abfiltriren des ausgeschiedenen Jodsilbers und Verdampfen des Wassers als eine Flüssigkeit, die an der Luft rasch Kohlensäure anzieht.

Beim Destilliren zersetzt sie sich unter Bildung von

7. *N*-Methyldihydroisoindol, $C_6H_4(CH_2)_2N.CH_3$,

welches in dem zwischen 205—215° übergehenden Destillat enthalten ist.

Es ist farblos, riecht thranartig, schmeckt bitter und verfärbt sich beim Stehen an der Luft; ich musste mich daher auf die Analyse des

Chloroplatinats, $(C_9H_{11}N)_2H_2PtCl_6$,

beschränken. Zur Isolirung desselben versetzte ich die heisse, salzsaure Lösung der Fraction 205—215° mit heisser Platinchloridlösung und filtrirte vom harzigen Niederschlag ab, worauf beim Erkalten aus dem Filtrat das genannte Chloroplatinat in schönen, braungelben Prismen vom Schmp. 200—201° krystallisirte.

0.1781 g Sbst.: 0.2114 g CO_2, 0.061 g H_2O.

$C_{18}H_{24}N_2Cl_6Pt$. Ber. C 31.98, H 3.55.

Gef. » 32.37, » 3.8.

8. *N*-γ-Methoxypropyldihydroisoindol, $C_6H_4N.(CH_2)_3.OCH_3$,

4 g Dihydroisoindol wurden mit 4½ g Methoxychlorpropan, $CH_3O.CH_2.CH_2.CH_2.Cl$, auf dem Wasserbade erwärmt, bis sich

ein Krystallbrei ausschied. Dann säuerte man das Product mit Salzsäure an und verjagte unverändertes Methoxychlorpropan mit Wasserdämpfen. Die durch Kalilauge frei gemachte Base wurde ausgeäthert, mit Kali getrocknet und fractionirt. Sie ging zwischen 269—273° über.

Zur Analyse liess sich die Base, da die Ausbeute sehr gering und weitere Reinigung daher ausgeschlossen war, nicht verwenden, doch wurde ihre Formel durch das

Goldsalz, $C_{12}H_{17}NO.HAuCl_4$,

festgestellt.

0.183 g Sbst.: 0.1835 g CO_2, 0.06 g H_2O, 0.0691 g Au.

$C_{12}H_{18}NOCl_4Au$. Ber. C 27.14, H 3.39, Au 37.10.
Gef. » 27.41, » 3.64, » 37.76.

9. *N*-γ-Phenoxypropyldihydroisoindol, $C_8H_8N.(CH_2)_3.OC_6H_5$.

6 g Phenoxychlorpropan, $C_6H_5O(CH_2)_3Cl$, werden mit 3 g Dihydroisoindol in absolutem Alkohol 5—6 Stunden am Rückflusskühler erhitzt, bis die Flüssigkeit nicht mehr alkalisch reagirt. Beim Erkalten krystallisirt salzsaures Dihydroisoindol aus, von welchem man abfiltrirt. Durch Destillation mit Wasserdampf wird nun nach dem Ansäuern aus dem Filtrat überschüssiges Phenoxychlorpropan verjagt. Aus dem Destillationsrückstand fällt durch Ammoniak die neue Base als ein Oel aus, das binnen Kurzem beim Reiben mit dem Glasstab krystallinisch erstarrt. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist die Base schon bei gewöhnlicher Temperatur löslich. Löst man sie unter schwachem Erwärmen in sehr wenig Ligroïn und taucht die Lösung in eine Kältemischung, so krystallisirt sie in warzenförmig gruppirten, weissen Nädelchen aus. Sie sintern bei 57°, schmelzen bei 58°.

0.173 g Sbst.: 0.51 g CO_2, 0.199 g H_2O. — 0.1081 g Sbst.: 5.8 ccm N (29°, 755 mm).

$C_{17}H_{19}NO$. Ber. C 80.63, H 7.51, N 5.53.
Gef. » 80.4, » 7.64, » 5.81.

Mit concentrirter Salzsäure giebt die Base eine Lösung, in der einige Tropfen Wasser eine Abscheidung hervorbringen, welche sich bei stärkerer Verdünnung wieder löst. Ein Gold- und Platin-Salz, sowie ein Pikrat waren nicht krystallisirt zu erhalten.

Nach Maassgabe der von Gabriel und Stelzner[1]) mit *N*-γ-Phenoxypropylpiperidin ausgeführten Umsetzungen sollte auch aus dem *N*-γ-Phenoxypropyldihydroisoindol die Phenoxygruppe abgespalten und durch Halogen ersetzt werden. Vielfache Versuche, dies Ziel durch Erhitzen mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr zu erreichen, misslangen. Erst als der Chlorwasserstoff durch Bromwasserstoff ersetzt wurde, hatte ich Erfolg.

[1]) Diese Berichte 28, 2390.

10. *N*-γ-Brompropyldihydroisoindol, $C_8H_8{:}N(CH_2)_3Br$.

3 g *N*-γ-Phenoxypropyldihydroisoindol wurden zwei Stunden lang mit rauchender Bromwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt. Beim Oeffnen desselben war deutlich der Geruch des Phenols erkennbar.

Den Inhalt dampfte ich ein, wobei ein braunes Oel hinterblieb, welches nach dem Abkühlen auf Zusatz einiger Tropfen absoluten Alkohols krystallinisch erstarrte.

Das so erhaltene Bromhydrat, $C_8H_8N.C_3H_6Br.HBr$, wurde auf Thon gestrichen und schoss aus absolutem Alkohol in weissen Nadeln vom Schmp. 155—156° an.

0.1566 g Sbst.: 0.1841 g AgBr.

$C_{11}H_{15}NBr_2$. Ber. Br 49.84. Gef. Br 50.13.

Die aus dem Bromhydrat durch Kalilauge abgeschiedene Brombase ist ein gelbes Oel.

Nach Angaben von Gabriel und Stelzner[1]) verwandelt sich *N*-γ-Brompropylpiperidin, ein Oel, beim Erwärmen auf dem Wasserbade in eine Krystallkruste, welche durch Umlagerung aus der Brombase entstanden ist und eine tertiäre Ammoniumbase,

$$CH_2<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2\end{matrix}>\underset{\underset{Br}{|}}{N}<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>CH_2,$$

darstellt.

Ein analoges Verhalten war vom *N*-γ-Propyldihydroisoindol zu erwarten. Der Versuch ergab jedoch, dass dasselbe beim Erwärmen auf dem Wasserbade zwar gleichfalls in eine feste Kruste übergeht, dass sich aber aus ihr ein krystallinisches Product nicht erhalten liess, sodass auf eine weitere Untersuchung verzichtet werden musste.

Das Pikrat der Brombase, $C_8H_8{:}N(CH_2)_3Br.C_6H_3N_3O_7$, scheidet sich in schönen, gelben Nadeln ab, wenn man die heisse alkoholische Lösung des Bromides mit alkoholischer Pikrinsäure versetzt und erkalten lässt. Sie sintern bei 125°, schmelzen bei 129—131°.

0.1371 g Sbst.: 13.6 ccm N (18°, 774 mm).

$C_{17}H_{17}N_4BrO_7$. Ber. N 11.94. Gef. N 11.74.

11. *o*-Nitrobenzyldihydroisoindol, $C_8H_8{:}N.CH_2.C_6H_4.NO_2$.

2 g Dihydroisoindol werden mit 3 g *o*-Nitrobenzylchlorid in alkoholischer Lösung ½ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Man giesst das Gemisch in Wasser, wobei das überschüssige Nitrobenzylchlorid abgeschieden wird. Durch Ammoniak fällt aus dem Filtrat die Nitrobase als Oel aus. Beim Reiben erstarrt sie und schiesst aus gewöhnlichem Alkohol in schönen, gelben Nadeln an,

[1]) Diese Berichte 29, 2390.

welche bei 80—81° schmelzen. In Benzol, absolutem Alkohol und Ligroïn sind sie schon in der Kälte etwas löslich.

0.1979 g Sbst.: 0.5125 g CO_2, 0.104 g H_2O.

$C_{15}H_{14}N_2O_3$. Ber. C 70.87, H 5.51.
Gef. » 70.63, » 5.83.

Diese Base wurde zu

12. *o*-Amidobenzyldihydroisoindol, $C_8H_8{:}N.CH_2.C_6H_4.NH_2$, reducirt, indem man 2 g Base mit 20 ccm Jodwasserstoffsäure vom Sdp. 127° und 1 g rothem Phosphor 1 Stunde am Rückflusskühler gelinde kochte. Es bildete sich ein fester Klumpen, von welchem man die überschüssige Jodwasserstoffsäure abgoss, und welcher beim Auskochen mit Wasser und Zusatz von schwefliger Säure unter Hinterlassung von rothem Phosphor in Lösung ging. Das Filtrat wurde mit Alkali übersättigt und die Aminbase mit Aether ausgezogen. Sie bildet gelbliche, alkohollösliche Nadeln, sintert bei 98° und schmilzt bei 99—100°.

0.149 g Sbst.: 0.4394 g CO_2, 0.1 g H_2O.

$C_{15}H_{16}N_2$. Ber. C 80.36, H 7.14.
Gef. » 80.48, » 7.45.

13. *p*-Nitrobenzyldihydroisoindol, $C_8H_8{:}N.CH_2.C_6H_4.NO_2$, wird wie die *o*-Nitrobase bereitet, schiesst aus Alkohol in braungelben Nadeln an und schmilzt bei 78—80°.

0.2029 g Sbst.: 19.2 ccm N (20°, 757 mm).

$C_{15}H_{14}N_2O_2$. Ber. N 11.02. Gef. N 10.78.

456. Paul Goldberg: Ueber einige Abkömmlinge des *o*-Xylalphtalids.

[Aus dem I. Berl. Univ.-Laboratorium.]

(Eingegangen am 6. October.)

Unter Benutzung einiger, von S. Gabriel aufgefundener Reactionen habe ich das von F. Bethmann[1]) dargestellte *o*-Xylalphtalid bearbeitet und theile meine Beobachtungen im Folgenden mit.

I. *o*-Xylalphtalid und Untersalpetersäure.

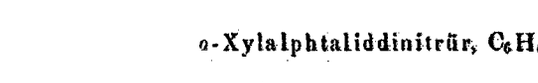
2 g *o*-Xylalphtalid werden in 15 ccm Benzol gelöst; dann kühlt man schnell ab und versetzt den Krystallbrei mit flüssiger Untersalpetersäure, bis eine grüne Lösung entstanden ist. Nach dem Verdunsten des Benzols bleibt eine krystallinische Masse zurück, die von

[1]) Diese Berichte 32, 1104.

Harz durchsetzt und gelbroth gefärbt ist. Mittels Eisessig wird das Harz gelöst, die zurückbleibenden Krystalle werden abgesaugt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Ausbeute beträgt 73 pCt. der Theorie.

Verwendet man statt des Benzols Eisessig, so scheidet sich der neue Körper schon bei der Lösung in schönen Krystallen ab. Ausbeute ca. 54 pCt.

Der beschriebene Körper schmilzt unter Zersetzung bei 158—159° und ist



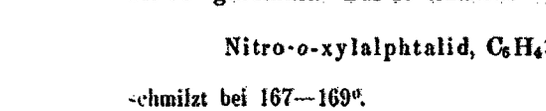
o-Xylalphtaliddinitrür, $C_6H_4\begin{cases} C(NO_2)CH(NO_2) \\ >O \\ CO \end{cases} C_7H_7$.

0.2002 g Sbst.: 0.4294 g CO_2, 0.0738 g H_2O. — 0.2652 g Sbst.: 19.9 ccm N (18°, 763 mm).

$C_{16}H_{12}N_2O_5$. Ber. C 58.54, H 3.66, N 8.53.
Gef. » 58.50, » 4.09, » 8.53.

o-Nitroxylalphtalid.

Die vorige Substanz spaltet beim Erwärmen salpetrige Säure ab. Die Abspaltung bewirkt man zweckmässig wie folgt: 3 g o-Xylalphtaliddinitrür werden in 6 ccm Amylalkohol warm gelöst, mit 1—2 Tropfen Wasser versetzt und auf das Wasserbad gestellt; nach kurzer Zeit scheiden sich schöne, citronengelbe Krystalle ab, die man von der heissen Mutterlauge absaugt. Zur Reinigung werden sie aus Amylalkohol umkrystallisirt, mit Aethylalkohol gewaschen und bei 90° getrocknet. Das so erhaltene



Nitro-o-xylalphtalid, $C_6H_4\begin{cases} C{:}C(NO_2).C_7H_7 \\ >O \\ CO \end{cases}$,

schmilzt bei 167—169°.

0.1784 g Sbst.: 0.447 g CO_2, 0.0679 g H_2O. — 0.2114 g Sbst.: 8.8 ccm N (20°, 755 mm). — 0.1886 g Sbst.: 7.8 ccm N (18.5°, 764 mm).

$C_{16}H_{11}NO_4$. Ber. C 68.33, H 3.92, N 4.98.
Gef. » 68.34, » 4.22, » 4.74, 4.80.

Die Ausbeute beträgt 73 pCt. der Theorie.

Durch Einwirkung von warmer, verdünnter Natronlauge auf o-Xylalphtaliddinitrür bildet sich das Natriumsalz des Nitroxylalphtalids, $C_{16}H_{11}NNa_2O_5 + 2H_2O$, welches sich auf Zusatz von Alkohol zu der röthlichen Lösung in weissen Krystallen abscheidet, die beim Trocknen bei 80° gelb werden.

0.198 g Sbst.: 0.3595 g CO_2, 0.0828 g H_2O. — 0.1940 g Sbst: 0.3541 g CO_2, 0.0810 g H_2O. — 0.2335 g Sbst.: 7.4 ccm N (17.8°, 754 mm). — 0.6259 g Sbst: 0.1953 g Na_2.

$C_{16}H_{11}O_5NNa_2 + 2H_2O$.

Ber. C 50.65, H 3.94, N 3.69, Na 12.14.
Gef. » 50.30, 49.78, » 4.72, 4.63, » 3.69, » 12.13.

Löst man 1 g Nitroxylalphtalid in 1 ccm Natronlauge und übersättigt mit Oxalsäure, so scheiden sich Krystalle von Phtalsäureanhydrid ab, und mit Wasserdampf lässt sich ein Oel übertreiben, welches man mit Aether ausschüttelt. Es erwies sich als *α*-Tolylnitromethan, $CH_3.C_6H_4.CH_2.NO_2$.

0.1661 g Sbst.: 0.0967 g H_2O, 0.3856 g CO_2.

$C_8H_9NO_2$. Ber. C 63.57, H 5.96.
Gef. » 63.32, » 6.96.

Löst man das Tolylnitromethan in Natronlauge und fügt Salzsäure unter Kühlung hinzu, so entsteht sofort eine weisse, krystallinische Fällung, welche nach einiger Zeit wieder in das ursprüngliche Oel übergeht. Durch Erwärmung wird diese Umwandlung beschleunigt. Diese feste Verbindung stellt offenbar ein Tolylisonitromethan dar, denn auch andere fettaromatische Nitrokörper können, wie Hantzsch und Schulze, sowie Hollemann gezeigt haben, durch Lösen in Alkali und Ansäuern der Lösung mit Schwefelsäure in feste Isomere verwandelt werden.

II. *o*-Xylalphtalid und Natriummethylat.

o-Tolyldiketohydrinden, $C_6H_4(CO)_2CH.C_7H_7$.

4 g *o*-Xylalphtalid in 30 ccm Methylalkohol werden mit 10 ccm einer 5-procentigen methylalkoholischen Lösung von Natriummethylat gekocht. Nach Abdampfen der roth gewordenen Lösung wird die zurückbleibende rothe Masse mit Wasser aufgenommen. Chlorwasserstoffsäure scheidet aus ihr einen gelblichen Niederschlag ab, der aus siedendem Alkohol in schönen, gelblich-weissen Krystallen vom Schmp. 179—180° anschiesst und das genannte Tolyldiketohydrinden darstellt.

0.224 g Sbst.: 0.1084 g H_2O, 0.6797 g CO_2.

$C_{16}H_{12}O_2$. Ber. C 81.36, H 5.08.
Gef. » 81.57, » 5.37.

Wenn man der Lösung von 1 g *o*-Tolyldiketohydrinden in 30 ccm absoluten Alkohol 2 g Hydroxylaminchlorhydrat und eine concentrirte, wässrige Lösung von 0.5 g Soda zusetzt und das Gemisch am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt, so scheidet sich beim Erkalten das entsprechende Dioxim, $C_{16}H_{12}(NOH)_2$, in Krystallen ab, die aus Alkohol umkrystallisirt bei 212° schmelzen.

0.1417 g Sbst.: 0.374 g CO_2, 0.0664 g H_2O. — 0.1300 g Sbst.: 13 ccm N (18°, 761 mm).

$C_{16}H_{14}N_2O_2$. Ber. C 72.18, H 5.26, N 10.53.
Gef. » 72.02, » 5.20, » 10.61.

Das Phenylhydrazon, $C_{16}H_{12}O{:}N_2H.C_6H_5$, gewinnt man durch Erwärmung der Diketoverbindung mit überschüssigem Phenylhydrazin auf dem Wasserbade. Auf Zusatz von Alkohol fällt der neue Körper

aus der entstandenen Lösung in gelben Krystallen vom Schmp. 173—174° aus.

0.1563 g Sbst.: 0.4660 g CO_2, 0.0822 g H_2O. — 0.2139 g Sbst.: 16.5 ccm N (20.5°, 744 mm).

$C_{16}H_{13}NO$. Ber. C 80.98, H 5.52, N 8.58.
Gef. » 81.31, » 5.75, » 8.74.

Wird das bei der Darstellung des Tolyldiketohydrindens vorübergehend erwähnte rothe Natriumsalz mit organischen Halogenverbindungen in Reaction gebracht, so gelangt man zu substituirten β-Tolyl-α-γ-diketohydrindenen. Auf diesem Wege wurden folgende Körper dargestellt.

Methyl-*o*-tolyldiketohydrinden, $C_6H_4(CO)_2C(CH_3)C_7H_7$, bildet sich, wenn man 2 g *o*-Tolyldiketohydrinden in Methylalkohol mit 4 ccm Natriummethylat und Jodmethyl im Ueberschuss versetzt, und das Gemisch kurze Zeit am Rückflusskühler auf dem Wasserbade kocht; beim Erkalten scheiden sich alsdann schöne, gelbe Krystalle vom Schmp. 149° ab.

0.1983 g Sbst.: 0.5929 g CO_2, 0.0947 g H_2O.

$C_{17}H_{14}O_2$. Ber. C 81.60, H 5.60.
Gef. » 81.46, » 5.30.

Analog erhält man

Aethyl-*o*-tolyldiketohydrinden, $C_6H_4(CO)_2C(C_2H_5)C_7H_7$, aus absolutem Alkohol in goldgelben, glänzenden Blättchen vom Schmp. 179°.

0.1542 g Sbst.: 0.5512 g CO_2, 0.1034 g H_2O.

$C_{18}H_{16}O_2$. Ber. C 81.82, H 6.06.
Gef. » 81.72, » 6.23.

Benzyl-*o*-tolyldiketohydrinden, $C_6H_4(CO)_2C(C_7H_7)_2$, tritt in gelben Krystallen vom Schmp. 179° auf.

0.1749 g Sbst.: 0.5480 g CO_2, 0.0850 g H_2O.

$C_{33}H_{18}O_2$. Ber. C 85.45, H 4.64.
Gef. » 84.33, » 5.40.

Benzoyl-*o*-tolyldiketohydrinden, $C_6H_4(CO)_2C(COC_6H_5)C_7H_7$.

o-Tolyldiketohydrinden wird mit Benzoylchlorid versetzt und erwärmt. Es entsteht eine rothe Lösung, aus der sich beim Erkalten ein gelbes Harz abscheidet, das man in heissem Alkohol löst. Beim Erkalten scheidet sich das Triketon in schönen Krystallen ab, die bei 181° schmelzen.

0.1605 g Sbst.: 0.4657 g CO_2, 0.748 g H_2O.

$C_{23}H_{16}O_3$. Ber. C 81.17, H 4.71.
Gef. » 81.05. » 5.17.

Schliesslich habe ich noch folgende Halogen- resp. Nitro-Derivate des Tolyldiketohydrindens dargestellt.

o-Tolylbromdiketohydrinden, $C_{16}H_{12}O_2Br$.

2 g *o*-Tolyldiketohydrinden werden in 30 ccm Chloroform gelöst und 1.3 g Brom hinzugefügt; nach einiger Zeit verblasst die Farbe des Broms. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels bleibt eine krystallinische Masse zurück, die aus Alkohol in gelben Krystallen vom Schmp. 171—172° anschiesst.

0.2567 g Sbst: 0.5734 g CO_2, 0.0852 g H_2O. — 0.2254 g Sbst.: 0.1362 g AgBr.

$C_{16}H_{12}O_2Br$.	Ber.	C 60.95,	H 3.49, Br 25.40.
	Gef.	» 60.92,	» 3.67, » 25.47.

Tolyldichlordiketohydrinden, $C_{16}H_{10}O_2Cl_2$.

Leitet man in eine Lösung von 5 g Diketoverbindung in 50 ccm Chloroform Chlorgas so lange ein, bis die Lösung den Chlorgeruch beibehält, und lässt nun das Chloroform verdunsten, so hinterbleibt ein weisser, harter Rückstand, der aus Alkohol in gelblich-weissen Krystallen vom Schmp. 125.5° sich abscheidet und aus einem Dichlorderivat besteht.

0.1909 g Sbst.: 0.499 g CO_2, 0.0481 g H_2O. — 0.2205 g Sbst.: 0.2428 g AgCl.

$C_{16}H_{10}O_2Cl_2$.	Ber.	C 62.95,	H 2.92, Cl 24.59.
	Gef.	» 62.72,	» 2.80, » 24.45.

Mononitro-*o*-tolyldiketohydrinden, $C_{16}H_{11}(NO_2)O_2$,

fällt nach kurzer Zeit in weissen Krystallen vom Schmp. 131° aus, wenn *o*-Tolyldiketohydrinden in Alkohol, ohne zu kühlen, mit Untersalpetersäure versetzt wird.

0.1572 g Sbst.: 0.3957 g CO_2, 0.0597 g H_2O. — 0.1214 g Sbst.: 5.2 ccm N (24.5°, 760 mm).

$C_{16}H_{11}NO_4$.	Ber.	C 68.65,	H 4.22, N 5.06.
	Gef.	» 68.43,	» 3.92, » 4.98.

Dinitro-*o*-tolyldiketohydrinden, $C_{16}H_{10}(NO_2)_2O_2$,

fällt als krystallinischer Niederschlag aus, wenn man 1 g Tolyldiketohydrinden in 10 ccm rauchender, entrötheter Salpetersäure unter Kühlung löst und zu dieser Flüssigkeit Wasser hinzufügt. Aus Alkohol umkrystallisirt, zeigt es den Schmp. 159—160°.

0.1900 g Sbst.: 0.4118 g CO_2, 0.0604 g H_2O. — 0.1791 g Sbst.: 14.7 ccm N (21°, 753 mm). — 0.1136 g Sbst.: 8.65 g N (23°, 758 mm).

$C_{16}H_{10}N_2O_6$.	Ber.	C 58.99,	H 3.07, N 8.59.
	Gef.	» 59.11,	» 3.33, » 9.29, 8.59.

Anhang.

Cyan-*o*-xylalphtalid, $C_6H_4<\begin{matrix}C:C(ON).C_7H_7\\ >O\\ CO\end{matrix}$.

Das im Vorangehenden als Ausgangsmaterial benutzte *o*-Xylalphtalid entsteht durch Condensation von *o*-Tolylessigsäure und Phtalsäureanhydrid unter Austritt von Wasser und Kohlensäure. Wendet man statt der *o*-Tolylessigsäure ihr Cyanid an, so vollzieht sich ebenfalls eine Condensation, und zwar lediglich unter Austritt von Wasser, indem der in der Ueberschrift genannte Körper entsteht[1]).

Man verfährt folgendermaassen:

5 g *o*-Tolylessigsäure werden mit 6 g Phtalsäureanhydrid auf 240—245° unter Zusatz von sehr geringen Mengen geschmolzenen Natriumacetats 2—3 Stunden lang erhitzt. Die rothbraune Masse löst man in absolutem Alkohol; aus der Lösung scheidet sich der neue Körper krystallinisch ab. Er schmilzt unter vorangegangenem Erweichen bei 191—192°.

0.1674 g Sbst.: 0.4782 g CO_2, 0.0692 g H_2O. — 0.1983 g Sbst.: 9 ccm N (23.5°, 753.5 mm).

$C_{17}H_{11}O_2N$. Ber. C 78.16, H 4.22, N 5.36.
Gef. » 77.96, » 4.59, » 5.18.

o-Tolylessigsäurethiamid, $C_7H_7.CH_2.CS.NH_2$,

wird erhalten, wenn man 19 g Tolylessigsäurecyanid im Einschlussrohr mit etwa 5 Theilen alkoholischem Schwefelammonium 1 Stunde im Rohr auf 100° erhitzt. Nach Abdampfen des Alkohols bleibt es als Oel zurück, das mit heissem Wasser aufgenommen wird, aus dem sich das Thiamid beim Erkalten krystalliniseh abscheidet. Es schmilzt bei 115°.

0.1750 g Sbst.: 0.2439 g $BaSO_4$.

$C_9H_{11}NS$. Ber. S 19.39. Gef. S 19.24.

Um diesen Körper in

μ-*o*-Xylylthiazolin, $C_2H_4<\begin{matrix}S\\ N\end{matrix}>C.C_8H_9$,

überzuführen, kocht man ihn mit einem Ueberschuss von Aethylenbromid 1 - 1½ Stunden lang, wobei zunächst Lösung eintritt, die jedoch unter Bromwasserstoffentwickelung zu einem dicken Brei erstarrt. Sodann bläst man mit Wasserdampf das unveränderte Bromid und andere flüchtige Producte ab, nachdem man vorher geringe Mengen von Salzsäure hinzugesetzt hat. Der Inhalt des Destillationskolbens wird jetzt mit Alkali übersättigt: es scheidet sich die Base in Oel-

[1]) Vgl. übrigens E. Braun, diese Berichte 28, 1290; S. Gabriel, diese Berichte 18, 1264.

tropfen ab, die mit Wasserdämpfen übergetrieben und aus dem Destillat mit Aether ausgeschüttelt werden. Die Ausbeute betrug nur 0.25 g aus 1 g Tolylthiacetamid.

Ein besseres Ergebniss erhielt ich auf folgendem Wege: 1.5 g *o*-Tolylthiacetamid wird mit 2.2 g β-Bromäthylamin-Bromhydrat gemischt und im Glycerinbad auf 150—160° unter beständigem Umrühren 20 Minuten lang erhitzt, die braunrothe Schmelze mit Wasser aufgenommen, von etwas Harz abfiltrirt, mit Alkali übersättigt und die ölige Base wie oben isolirt. Ausbeute 0.6 g.

Dass die Base das erwartete Xylylthiazolin ist, wurde durch die Analyse der beiden folgenden Salze dargethan.

Das schwer lösliche **Pikrat**, $C_{11}H_{13}NS.C_6H_3N_3O_7$, welches bei 154—155° schmilzt, scheidet sich aus alkoholischer Lösung ab.

0.2036 g Sbst.: 0.3718 g CO_2, 0.0746 g H_2O.

$C_{11}H_{13}NS.C_6H_3N_3O_7$. Ber. C 49.75, H 3.90.
Gef. » 49.80, » 4.07.

Das **Chloroplatinat**, $(C_{11}H_{13}NS)_2H_2PtCl_6$, bildet schöne, gelbe Krystalle, die bei 191° schmelzen.

0.0537 g Sbst.: 0.0133 g Pt.

$(C_{11}H_{13}NS)_2H_2PtCl_6$. Ber. Pt 24.62. Gef. Pt 24.77.

Lässt man statt des Bromäthylamin-Bromhydrats das Bromhydrat des β-Brompropylamins auf das *o*-Tolylthiacetamid wirken, so gelangt man auf gleichem Wege zu dem

α-Methyl-*μ*-*o*-xylylthiazolin, $C_3H_6{<}\overset{S}{N}{>}C.C_8H_9$.

Die Reaction geht ganz analog vor sich:

$$\begin{matrix}CH_3.CH.Br\\ \\ CH_2.NH_2.HCl\end{matrix} + \begin{matrix}HS\\ \\ HN\end{matrix}{>}C.CH_2.C_7H_7 = \begin{matrix}CH_3.CH-S\\ \\ CH_2.N\end{matrix}{>}C.CH_2.C_7H_7 + HBr + NH_4Cl.$$

Die Base ist ein gelbes Oel, das stark nach Coniin riecht. Ich erhielt 0.7 g aus 1 g Tolylthiacetamid.

Ihr in Alkohol schwer lösliches **Pikrat**, $C_{12}H_{15}NS,C_6H_3N_3O_7$, schmilzt bei 126°.

0.2076 g Sbst.: 0.38969 g CO_2, 0.0859 g H_2O.

$C_{18}H_{18}N_4O_7S$. Ber. C 50.94, H 4.25.
Gef. » 50.83, » 4.59.

Ihr **Chloroplatinat**, welches aus Alkohol sich als gelber, krystallinischer Niederschlag abscheidet, schmilzt bei 156—157°.

0.2638 g Sbst.: 0.0630 g Pt.

$(C_{12}H_{15}NS)_2H_2PtCl_6$. Ber. Pt 23.78. Gef. Pt 23.84.

457. Eduard Strauss: Ueber Aminopropanol-(2.1) und Aminobutanol-(2.3).

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 6. October.)

Zur Darstellung der beiden in der Ueberschrift genannten Aminoalkohole diente ein Verfahren, welches inzwischen auch von E. Jaenecke[1]) benutzt worden ist und darin besteht, dass man Isonitrosoketone gemäss der Gleichung

$$\begin{matrix} X.CO \\ Y.C:N.OH \end{matrix} + H_6 = \begin{matrix} X.CH.OH \\ Y.CH.NH_2 \end{matrix} + H_2O$$

mittels Natriumamalgams in saurer Lösung reducirt, wobei nachweislich intermediär die zugehörigen Aminoketone auftreten.

I. Aminopropanol (= Aminoisopropylalkohol), $CH_3.CH(OH).CH_2.NH_2$.

Man kennt diese Base bisher nur in einigen Derivaten, z. B. als Benzoylverbindung[2]). Ich habe daher versucht, die Base selber zu isoliren und bin dabei folgendermaassen verfahren.

10 g Isonitrosoaceton wurden in Wasser gelöst und unter starker Eiskühlung und stetigem Turbiniren mit 5-procentigem Natriumamalgam versetzt, wobei man für stets saure Reaction Sorge trug. Nachdem etwa 200—300 g Natriumamalgam in Portionen von je 50 g, zugleich mit der berechneten Menge Salzsäure, eingetragen worden waren, zeigte sich, dass die Flüssigkeit Fehling'sche Lösung bereits in der Kälte reducirte, also nunmehr Amidoaceton enthielt. Bei weiterem Zusatze von Amalgam und Säure wurde die Reductionskraft immer schwächer und erlosch schliesslich ganz, als etwa 650 g Natrium-Amalgam verbraucht waren.

Die Flüssigkeit, ca. ½ L, wurde jetzt zur Trockne verdampft. Um das Hydrochlorat der Base von der Hauptmenge des Kochsalzes zu befreien, wusch ich die Salzmasse mit ca. 200 ccm eiskalten Wassers aus; die abgesogene braune Lösung wurde aus einer Kupferretorte mit Kali destillirt. Das Destillat, welches viel Ammoniak enthielt, sättigte ich mit Salzsäure und dampfte es ein. Die dunkelbraune restirende Flüssigkeit gab mit festem Alkali eine dickflüssige Base, deren Hauptantheil zwischen 156° und 158° bei 758 mm überging. Es gelang nicht, die Base völlig wasserfrei zu erhalten. Der folgende Trockenversuch ergab das relativ beste Resultat. Die Fraction zwischen 140 und 155° wurde zuerst etwa ½ Stunde über trocknem Baryumoxyd sehr vorsichtig erwärmt; dabei stieg die

[1]) Diese Berichte 32, 1095. [2]) Ph. Hirsch, diese Berichte 23, 970.

Temperatur langsam von Grad zu Grad bis 156°[1]). Jetzt wurde die Flamme verstärkt und die Destillation ausgeführt. Plötzlich jedoch begann der Baryt zu erglühen und der im Siedekolben noch befindliche Rest der Base verbrannte.

In Folge des Wassergehaltes des freien Aminoisopropylalkohols gab die Analyse nach vielen Versuchen nur annähernde Zahlen:

0.1528 g Sbst.: 0.2576 g CO_2, 0.1770 g H_2O. — 0.2054 g Sbst.: 35 ccm N (23°, 766 mm).

C_3H_9NO. Ber. C 48.0, H 12.0, N 18.66.
Gef. » 45.9, » 12.8, » 18.70.

Dass aber thatsächlich das gewünschte Oxyamin vorlag, wurde durch die Analyse des Platindoppelsalzes und der weiter unten beschriebenen Derivate bewiesen.

1 g Hydrochlorat der Base wurde in absol. Alkohol mit 10 g 20-procentiger, ebenfalls alkoholischer Platinchlorwasserstoffsäurelösung versetzt. Die Mischung erstarrte zu einer gelben Krystallmasse, welche auf Thon abgesaugt, in sehr wenig kaltem Wasser gelöst und nach der Filtration mit warmem absol. Alkohol versetzt wurde. Beim Erkalten krystallisirte das Platinsalz, $(C_3H_9NO)_2 . H_2PtCl_6$, in gelben Blättchen vom Schmp. 200°.

0.2420 g Sbst.: 0.0836 g Pt. — 0.1957 g Sbst.: 0.0945 g CO_2, 0.0703 g H_2O. — 0.2992 g Sbst.: 14.7 ccm N (23°, 761 mm).

$C_6H_{20}N_2O_2PtCl_6$. Ber. C 12.88, H 3.58, N 5.0, Pt 34.77.
Gef. » 13.10, » 3.90, » 5.5, » 35.54.

Ein Gemisch äquimolekularer Mengen der freien Base und Phenylsenföls erwärmte sich von selbst und es entstand eine weisse Masse, welche nach einiger Zeit zu harten Krystallen erstarrte. Der so gebildete β-Oxypropylphenylthioharnstoff, $C_3H_7O.NH.CS.NH.C_6H_5$, schoss aus Toluol in Nadeln vom Schmp. 106.5° an.

0.1932 g Sbst.: 0.2191 g $BaSO_4$.

$C_{10}H_{14}ON_2S$. Ber. S 15.24. Gef. S 15.57.

Beim Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 100° ging das Oxypropylamin, wie erwartet, in das von Gabriel und Weiner[2]) dargestellte β-Brompropylaminbromhydrat über.

Es sei schliesslich noch erwähnt, dass Versuche, durch Addition von Wasser an Allylamin (durch Erhitzen mit Schwefelsäure oder syrupöser Phosphorsäure) den Aminoisopropylalkohol zu erhalten, misslungen.

---

[1]) In einer soeben veröffentlichten Abhandlung über Aminoalkohole (Bull. Acad. Roy. Belg. 1900, 591) theilt L. Henry aus einer Untersuchung seines Schülers Poeters mit, dass die Base $CH_3.CH(OH).CH_2.NH_2$ (Isopropanolamin) durch Reduction des Nitroisopropanols entsteht und bei 160° (Quecksilbersäule ganz im Dampf) unter 750 mm Druck siedet.

[2]) Diese Berichte 21, 2675.

II. 2-Amino-3-butanol, $CH_3.CH(OH).CH(NH_2).CH_3$.

Das Ausgangsmaterial, Methyläthylisonitrosoketon, $CH_3.CO.C(CH_3):N.OH$, stellte ich nach der von V. Meyer und Zueblin angegebenen Methode dar und unterwarf es demselben Processe und derselben Aufarbeitung, wie sie im vorangehenden Versuche beschrieben sind. Der Siedepunkt der Hauptfraction der neuen Base liegt zwischen 155° und 158°. Es war mir ebenso wenig wie beim Aminoisopropylalkohol möglich, ein ganz reines Product zu gewinnen, wie die folgenden Analysen ersehen lassen:

0.2034 g Sbst.: 0.3969 g CO_2, 0.2309 g H_2O. — 0.3104 g Sbst.: 44.4 ccm N (22°, 754 mm).

$C_4H_{11}NO$. Ber. C 53.93, H 12.55, N 15.73.
Gef. » 51.9, » 12.3, » 16.07.

Das Platinsalz, $(C_4H_{11}NO)_2H_2PtCl_6$, wurde wie dasjenige der ersten Base bereitet und krystallisirte in orangefarbenen Blättchen vom Schmp. 185°.

0.3232 g Sbst.: 0.1074 g Pt. — 0.1888 g Sbst.: 0.1138 g CO_2, 0.0773 g H_2O. — 0.1340 g Sbst.: 5.5 ccm N (18°, 757 mm).

$(C_4H_{11}NO)_2H_2PtCl_6$. Ber. Pt 33.1, C 16.8, H 4.41, N 4.75.
Gef. » 33.2, » 16.4, » 4.54, » 4.9.

Der β-Oxybutylphenylthioharnstoff, $C_4H_9O.NH.CS.NH.C_6H_5$, entsteht aus der freien Base und Phenylsenföl unter freiwilliger Wärmeentwickelung, und der erhaltene weisse Syrup wird erst nach langem Stehen unter einer Xylolschicht fest. Umkrystallisirt bildet er weisse, harte Nadeln vom Schmp. 76—78°.

0.1591 g Sbst.: 17.2 ccm N (18°, 752 mm).

$C_{11}H_{16}N_2SO$. Ber. N 12.5. Gef. N 12.35.

Nach einer von Soedermann[1]) gemachten Beobachtung, die Paal und Vanvolxem[2]) aufgeklärt haben, können Oxyalkylharnstoffe durch die Einwirkung von Bromwasserstoff in ringförmige Verbindungen verwandelt werden, die ein Mol. Wasser weniger als das Ausgangsmaterial enthalten; so geht der Thioharnstoff

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.OH\\NH.CS.NH.X\end{matrix} \quad \text{in} \quad C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.S\\N=C.NH.X\end{matrix}$$

über.

Auch mit dem eben geschilderten Thioharnstoff lässt sich eine derartige Umsetzung vornehmen, und zwar unter folgenden Bedingungen: Oxybutylphenylthioharnstoff wird mit starker (bei 0° gesättigter) Bromwasserstoffsäure im Rohre 4 Stunden auf 100° erhitzt. Das Reactionsproduct verdünnt man mit Wasser und versetzt es mit Natronlauge, wobei eine Base ausfällt. Dieselbe kann mit Aether

[1]) Diese Berichte 27, 1897. [2]) Diese Berichte 28, 2413.

extrahirt und aus Alkohol umkrystallisirt werden. Sie besitzt den Schmp. 114° und krystallisirt in Nädelchen.

Der Körper zeigt die erwartete Zusammensetzung $C_{11}H_{14}N_2S$:

0.1844 g Sbst.: 0.2096 g $BaSO_4$. — 0.1642 g Sbst.: 20 ccm N (21°; 762 mm).

$C_{11}H_{14}N_2S$. Ber. S 15.53, N 13.59.
Gef. » 15.61, » 13.88,

und ist demnach *N*-Phenylbutylen-ψ-thioharnstoff,

$$\begin{matrix} CH_3.CH.S \\ CH_2.CH.NH \end{matrix}\!\!>\!C\!:\!N.C_6H_5.$$

Zur weiteren Charakterisirung der Substanz — sie ist eine Base — wurde ein Pikrat, $C_{11}H_{14}N_2S$, $C_6H_3N_3O_7$, hergestellt, das in hellgelben Nadeln aus Wasser krystallisirt und bei 186° schmilzt.

0.0918 g Sbst.: 13 ccm N (20°, 757 mm).

$C_{17}H_{17}N_5O_7S$. Ber. N 16.09. Gef. N 16.01.

In der Reihe der Halogenbutylamine kennt man bisher nur das β-, das γ- und das δ-Chlorbutylamin, sowie das β-Brombutylamin, die sämmtlich Derivate des *n*-Butylamins mit endständiger Amidogruppe sind[1]). Das von mir dargestellte Oxyamin musste durch Austausch des Hydroxyls gegen Brom ein secundäres Bromamin, d. h.

2-Amino-3-brombutan, $CH_3.CHBr.CH(NH_2).CH_3$,

liefern. Zu dem Ende wurde 2.3-Aminooxybutan mit rauchendem Bromwasserstoff etwa 8 Stunden auf 100° im Rohr erhitzt und dann das Ganze eingedampft. Es hinterblieb das Bromhydrat der bromirten Base als Syrup, aus dem das schwer lösliche Pikrat, $C_4H_{10}BrN$, $C_6H_3N_3O_7$, bereitet wurde. Dasselbe krystallisirt aus Wasser in gelben Nadeln und schmilzt zwischen 165° und 166°.

0.1875 g Sbst.: 0.0942 g AgBr. — 0.1577 g Sbst.: 20.5 ccm N (21°, 761 mm).

$C_{10}H_{13}N_4O_7Br$. Ber. Br 20.99, N 14.69.
Gef. » 21.39, » 14.81.

Umsetzungen des 2-Amino-3-brombutans. Da die neue Base Halogen und Amid an benachbarten Kohlenstoff-Atomen enthält, zeigt sie, wie erwartet, die Umsetzungen, die auch an β-Brombutylamin beobachtet worden sind.

1. ½ g des Bromhydrats wurde mit 0.2 g Rhodankalium in wässriger Lösung auf dem Wasserbade bis zur Trockne eingedampft und dann noch eine Stunde auf 110° weiter erhitzt. Die Salzmasse extrahirte ich nun mit Alkohol, verdampfte das Lösungsmittel wieder und versetzte den dabei verbliebenen Rückstand mit Kalilauge, wobei sich die neue Base als Emulsion abschied. Sie wurde durch Aus-

[1]) Diese Berichte 24, 3232; 28, 3113, 3115, 3120.

schütteln mit Benzol der alkoholischen Flüssigkeit entzogen und blieb beim Verdampfen des Lösungsmittels als braungefärbtes Oel zurück, welches im Hinblick auf die Analysen des Pikrats und Chloroplatinats aus dem erwarteten

Butylenpseudothioharnstoff, $\begin{matrix}CH_3.CH.NH\\ CH_3.CH-S\end{matrix}\!\!>\!C:NH$,

bestand.

Das Pikrat, $C_5H_{10}N_2S, C_6H_3N_3O_7$, krystallisirt in Prismen und zeigt den Schmp. 199–200°, das Chloroplatinat, $(C_5H_{10}N_2S)_2.H_2PtCl_6$, aus Alkohol in Täfelchen krystallisirend, schmilzt bei 195°, und zwar unter Zersetzung, nachdem es bei 188° zu sintern begonnen hat.

0.1625 g Sbst.: 27.5 ccm N (18°, 754 mm).

$C_{11}H_{13}N_5O_7S$. Ber. N 19.5. Gef. N 19.38.

0.1231 g Sbst.: 0.0364 g Pt.

$C_{10}H_{24}NS_2PtCl_6$. Ber. Pt 29.3. Gef. Pt 29.57.

Zur Gewinnung des

β-γ-Dimethyl-μ-phenyloxazolins, $\begin{matrix}CH_3.CH.O\\ CH_3.CH.N\end{matrix}\!\!>\!C.C_6H_5$,

versetzte ich das 2-Amino-3-brom-butanbromhydrat in wässriger Lösung mit Benzoylchlorid, fügte unter starker Kühlung 2 Mol.-Gew. Kalilauge hinzu und schüttelte das Gemisch heftig etwa eine halbe Stunde lang. Nach abermaligem Zusatze von 1 Mol.-Gew. Kalilauge erhitzte ich die Flüssigkeit, in welcher ein öliges Reactionsproduct — offenbar die Benzoylverbindung der bromirten Base — schwamm, auf dem Wasserbade und destillirte sie schliesslich so lange mit Wasserdampf, als noch Oeltropfen übergingen. Das gelbliche Oel wurde mit Aether ausgezogen. Seine Menge war nur gering; es wurde daher zur Analyse in folgende Salze verwandelt:

Das Chloroplatinat, $(C_{11}H_{13}NO)_2H_2PtCl_6$, fällt in Blättchen vom Schmp. 193.5° aus.

0.1572 g Sbst.: 0.040 g Pt.

$C_{22}H_{28}N_2O_2PtCl_6$. Ber. Pt 25.56. Gef. Pt 25.4.

Das Pikrat, $C_{11}H_{13}NO.C_6H_3N_3O_7$, bildet Nädelchen vom Schmp. 133°.

0.1831 g Sbst.: 23 ccm N (19°, 750 mm).

$C_{17}H_{16}N_4O_8$. Ber. N 13.86. Gef. N 14.24.

(β-γ-)Dimethyl-μ-phenylthiazolin, $\begin{matrix}CH_3.CH.S\\ CH_3.CH.N\end{matrix}\!\!>\!C.C_6H_5$,

bildet sich wie folgt: 3 g des Brombutylaminbromhydrats wurden mit einem kleinen Ueberschusse von Thiobenzamid im Glycerinbade langsam, schliesslich auf 175° erhitzt, bis nach etwa einer Stunde das

Schäumen vorüber war. Hierauf wurde die Reactionsmasse in verdünnter Salzsäure aufgelöst und flüchtige Verunreinigungen mit Wasserdampf abgeblasen. Danach übersättigte ich die Flüssigkeit mit Natronlauge und trieb mit Wasserdampf die Base ab. Mit Aether ausgezogen, ist sie ein hellgelbes Oel (1.2 g).

Ihr **Platinsalz**, $(C_{11}H_{13}NS)_2H_2PtCl_6$, fällt aus warmer, wässriger Lösung in hellröthlichen Nadeln aus und schmilzt zwischen 179° und 180° unter Zersetzung.

0.1686 g Sbst.: 0.0423 g Pt.

$C_{22}H_{28}N_2S_2PtCl_6$. Ber. Pt 24.74. Gef. Pt 25.08.

Das **Pikrat**, $C_{11}H_{13}NS.C_6H_3N_3O_7$, fällt in feinen, gelben Blättchen aus und schmilzt nach vorherigem Sintern zwischen 164° und 165°.

0.1050 g Sbst.: 12.3 ccm N (21°, 756 mm).

$C_{17}H_{16}N_4O_7S$. Ber. N 12.85. Gef. N 13.25.

Zur Darstellung von

β-γ-Dimeth-1-μ-mercaptothiazolin, $\begin{matrix}CH_3CH.S\\ CH_2CH.N\end{matrix}\!\!>\!C.SH$,

verfährt man wie folgt: 1 Mol.-Gew. des Bromhydrats der bromirten Base wurde in 2 Mol.-Gew. 10-procentiger Kalilauge unter Kühlung aufgelöst und zu dieser Lösung 1 Mol.-Gew. Schwefelkohlenstoff unter starkem Schütteln hinzugefügt. Nach $^1/_2$-stündigem Schütteln verdampfte ich die Lösung auf dem Wasserbade bis zur Trockne und fügte kaltes Wasser hinzu, wobei die gesuchte Substanz hinterblieb. Sie wurde in warmer Kalilauge gelöst, die Lösung mit Wasser verdünnt und mit Salmiaklösung versetzt; dabei entstand sofort eine milchige Trübung, welche bei leichtem Reiben zu schönen Nädelchen erstarrte. Ausbeute: 0.2 g. Der Körper, welcher sich aus heissem Wasser leicht umkrystallisiren lässt, sintert bei 53° und schmilzt bei 58°.

0.1121 g Sbst.: 10 ccm N (23°, 755 mm). — 0.112 g Sbst.: 0.3570 g $BaSO_4$.

$C_5H_9NS_2$. Ber. N 9.52, S 43.53.
Gef. » 9.9, » 43.7.

Meine Absicht, das Thiazolin oder das Mercaptothiazolin durch Oxydation in ein Dimethyltaurin überzuführen, konnte ich aus Mangel an Material nicht ausführen.

458. **Paul Rohland: Ueber einige Hydratationsreactionen.**

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

Alle Hydratationsreactionen haben einige Eigenschaften gemeinsam; es sind Vorgänge, welche freiwillig verlaufen können, deren Reactionsgeschwindigkeit aber durch Zusätze anderer Stoffe in sehr geringer Menge beeinflusst wird. Ein weiteres allgemeines Kennzeichen ist, dass das Wassermolekül als solches an der Reaction betheiligt ist, im Gegensatz zu den chemischen Processen, bei denen nur ein Theil desselben — etwa die Hydroxylgruppe wie bei der Bildung basischer, anorganischer Salze oder der Darstellung von Oxysäuren aus halogenisirten oder diazotirten Säuren — in Reaction tritt. Ferner zeichnen sich alle Hydratationsreactionen dadurch aus, dass durch Temperaturänderung ihre Reactionsgeschwindigkeit auf das Empfindlichste tangirt wird; in viel stärkerem Maasse, als es bei sehr vielen anderen Reactionen der Fall ist.

Diese in sehr geringer Menge zugesetzten Stoffe oder Katalysatoren können ihrer Menge und chemischen Individualität nach unverändert bleiben, primär wirken, oder sie können — secundär — mit dem Körper, dessen Reactionsgeschwindigkeit sie beeinflussen, reagiren.

Es steht nichts im Wege, auch einige organische Reactionen als Hydratationsreactionen aufzufassen, da auch auf sie die oben erwähnten, charakteristischen Merkmale zutreffen; auch die Inversion des Rohrzuckers, die Umwandlung von Acetamid in essigsaures Ammonium, die Inversion des Salicins[1]) sind Reactionen, welche unter Aufnahme eines Wassermoleküls vor sich gehen, und bei welchen Säuren als Zusätze wirksam sind; das das katalytische Moment Bergende ist die Concentration der freien Wasserstoffionen, welchen in sehr angenäherter Weise proportional die Reactionsgeschwindigkeit beschleunigt wird.

Einige anorganische Hydratationsreactionen sind, weil technisch wichtig, von besonderem Interesse: die Hydratation des Calciumoxyds im Portland-Cement und die Hydratation des Calciumsulfats. Canolot[2]) hat zuerst beobachtet, dass die Geschwindigkeit, mit welcher sich die Hydratation des Calciumoxyds vollzieht, durch Chlorcalcium beschleunigt wird. Wie ich gezeigt habe[3]), besitzt, neben sehr vielen sich indifferent verhaltenden Stoffen, eine Anzahl Körper, welche in einer weiter unten folgenden Tabelle zusammengestellt sind, die Eigenschaft, sowohl beschleunigend wie verzögernd die Hydratationsgeschwindigkeit des Calciumoxyds zu beeinflussen.

---

[1]) Zeitschr. für phys. Chem. 18, 240.

[2]) Bulletin de la société d'Encouragement etc. 1890.

[3]) Zeitschr. für anorgan. Chem. 21, 28 (1899).

Dieselben Stoffe sind es nun auch, die, wenn sie in sehr geringer Menge zugesetzt werden, auf die Hydratationsgeschwindigkeit im Portland-Cement die gleiche Wirkung ausüben.

Die bei der Hydratation des Calciumoxyds inactiv sich verhaltenden Körper sind auch hier wirkungslos; der Einfluss der positiv oder negativ wirkenden ist sogar dem Grade nach bei beiden Reactionen bemerkbar.

Dadurch glaube ich einen einigermaassen sicheren Nachweis, welcher auf rein chemischem Wege schwerlich erbracht werden kann, dafür gefunden zu haben, dass im beträchtlichen Maasse nicht gebundenes Calciumoxyd im nicht hydratisirten Calciumoxyd enthalten ist[1]). Dann sind zwar Fälle bekannt geworden, bei denen ein und derselbe Stoff bei verschiedenen Reactionen die Reactionsgeschwindigkeit derselben nach der positiven wie negativen Seite beeinflusst, bei derselben Reaction aber übt unter sonst gleichen Bedingungen der gleiche Stoff die gleiche Wirkung aus. Bei der Reaction der Jodwasserstoffsäure mit Bromsäure[2]) wirken chromsaure Salze, wie Kaliumchromat und Kaliumdichromat, auf die Reactionsgeschwindigkeit beschleunigend, während sie sich bei der Hydratation des Calciumoxyds als Verzögerer erweisen.

Einen interessanten Vergleich bietet die Hydratation des Gypses, die Bildung des Calciumsalzes der hexahydrirten Schwefelsäure. Wenn man die beiden Moleküle Wasser nicht als Krystallwasser, sondern als Constitutionswasser auffasst, so liegt eine Reaction vor, welche mit der Hydratation des Calciumoxyds Verwandtes hat; trotzdem wirken hier die Zusätze oder Katalysatoren in ganz verschiedener Weise.

	Calcium-oxyd	Portland-Cement	Calcium-sulfat
NaCl	0	0	→
LiCl	0	0	
$CaCl_2$	→	→	0
$AlCl_3$	→	→	→
$K_2Cr_2O_7$ / $CaCrO_4$	←	←	→
$B(OH)_3$ / $Na_2B_4O_7 + 10\,H_2O$	←	←	←
Na_2CO_3	→	→	←
K_2SO_4	←	←	→

[1]) Zeitschr. für Baumaterialienkunde No. 8 und 9 u. f. 1900.

[2]) Zeitschr. für phys. Chem. 27, 213.

In der vorstehenden Tabelle sind die Körper, welche vorzüglich die Reactionsgeschwindigkeit dieser Vorgänge entweder beschleunigend oder verzögernd beeinflussen, vergleichend zusammengestellt worden:

Der Pfeil nach rechts deutet die die Reactionsgeschwindigkeit beschleunigende, der Pfeil nach links die dieselbe verzögernde Eigenschaft des betreffenden Stoffes an, eine Null seine Wirkungslosigkeit.

Was die quantitativen Beziehungen anbetrifft, so kann nur gesagt werden, dass eine sehr angenäherte Proportionalität zwischen der Concentration der verwendeten Lösung, bezw. der Menge des zugesetzten Stoffes und seiner Wirkung auf die Reactionsgeschwindigkeit stattfindet. Ausserdem ist erkennbar — und es scheint diese Thatsache eine Verallgemeinerung auf alle Hydratationsreactionen zu gestatten —, dass in den Fällen, in welchen die Reactionsgeschwindigkeit einen sehr grossen Werth besitzt, der zugesetzte Stoff, möge er eine Beschleunigung oder Verzögerung veranlassen, eine grössere Wirkung erzielt, als in denen, in welchen die Hydratationszeit gross ist. Ferner macht sich die Beziehung geltend, dass diese Beeinflussung für geringere und mittlere Zusätze relativ grösser ist, als für grosse Zusätze, gleichgültig ob dieselben beschleunigender oder verzögernder Natur sind.

Die Ursachen dieser Vorgänge liegen im Dunkeln; es kann keine specifische Eigenschaft des Zusatzes oder Katalysators sein, die Reactionsgeschwindigkeit, mit welcher die Wasserbindung bei den Hydratationsreactionen erfolgt, in einem ganz bestimmten Sinne zu beeinflussen; denn während z. B. Chlornatrium bei der Wasseraufnahme des Calciumsulfats beschleunigend wirkt, verhält es sich bei der Hydratation des Calciumoxyds, bezw. des Portland-Cements indifferent. Kaliumbichromat wirkt bei der ersten Reaction im positiven, bei der zweiten im negativen Sinne. Natriumcarbonat verzögert die Reactionsgeschwindigkeit des ersten Vorganges, während es bei dem zweiten eine starke Beschleunigung hervorbringt. So bleibt einstweilen nur die Ermittelung weiterer Thatsachen und deren Zusammenfassung übrig.

459. Adolf Jolles: Ueber die Oxydation der Hippursäure zu Harnstoff.

[Aus dem chemisch-mikroskopischen Laboratorium von Dr. M. und Dr. Ad. Jolles in Wien.]

(Eingeg. am 1. Oct., mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Thierfelder.)

Anlässlich von Oxydationsversuchen mit Harnsäure und Purinbasen[1]) habe ich constatirt, dass bei Einhaltung bestimmter Bedingungen der Stickstoff dieser Substanzen ganz oder zum grössten Theile in der Form von Harnstoff wiedergefunden wird. Ich habe diese Versuche auf verschiedene, andere, stickstoffhaltige Körper, die physiologisches Interesse darbieten, ausgedehnt und lasse im Nachstehenden meine Resultate bezüglich der Hippursäure folgen, die ich zunächst in Angriff genommen habe.

Bekanntlich zerfällt Hippursäure beim Kochen mit Säuren in Glykocoll und Benzoësäure. Bei der Oxydation dieser Componenten in saurer Lösung für sich unter den nachstehend bekannt gegebenen Bedingungen wird Benzoësäure nur langsam angegriffen, und das Glykocoll widersteht fast vollständig der Oxydation. Letztere Erscheinung ist wohl auf die ringförmige Structur $NH_2.CH_2.CO.O$ zurückzuführen, indem das Glykocoll in saurer Lösung als inneres Salz, also als cyclischer Körper, reagirt, wodurch die grössere Beständigkeit erklärlich ist. Die gleiche Erscheinung habe ich auch beim Kreatinin constatirt, für das ja die Ringbildung

$$C(NH)\begin{matrix} NH\text{———}CO \\ N(CH_3)\text{—}CH_2 \end{matrix}$$

allgemein angenommen wird. Für diese meine Annahme spricht die leichte Oxydation des Glykocolls in alkalischer Lösung, in welcher der Ring aufgespalten wird, ferner die Thatsache, dass bei einem analog durchgeführten Oxydationsversuche mit Glykocoläthylester, $CH_2(NH_2).COO.C_2H_5$, sofort eine Entfärbung des Permanganats eintrat. Nachdem nun das eingetretene Aethyl an und für sich auf die Oxydation nicht von Einfluss sein kann, so bleibt nur die Erklärung übrig, dass durch den Eintritt der Aethylgruppe die ringförmige Bindung des Carboxyls zum Stickstoff aufgehoben wurde und der so entstandene Körper mit offener Kette leichter oxydabel ist.

Wird nun hingegen die Zerlegung der Hippursäure unter gleichzeitiger Oxydation vorgenommen — und beim Kochen mit saurer Permanganatlösung ist ja diese Bedingung erfüllt —, so wird das Glykocoll im Momente seiner Bildung gleich oxydirt, und das Product seiner Oxydation ist Harnstoff.

[1]) Diese Berichte 33, 1246 und 2120.

Die Bildung des Harnstoffes erfolgt unter Einhaltung des nachstehend beschriebenen Verfahrens quantitativ. Für dieses merkwürdige Resultat habe ich den Reactionsmechanismus vor der Hand nicht feststellen können, ich glaube aber, dass zu seiner Erklärung die einfachste Annahme die der intermediären Bildung von Doppelmolekülen ist, aus denen durch Abspaltung von Kohlenstoffen und Verschiebung der Amidogruppe Harnstoff entsteht. Hier sei beispielsweise auf die Entstehung von Harnstoff aus Oxamid hingewiesen, wo wir ebenfalls die Wanderung einer Amidogruppe an einen Kohlenstoff annehmen müssen. Man könnte, um die Ueberführung des Oxamids in Harnstoff zu erklären, allerdings annehmen, dass das Oxamid, $\begin{matrix}CO.NH_2\\ CO.NH_2\end{matrix}$, in der tautomeren Form $\begin{matrix}C(OH).NH_2\\ CO\text{---}NH\end{matrix}$ existire, in welcher das eine Kohlenstoffatom an 2 Stickstoffatome gebunden erscheint.

Die Annahme, dass der Harnstoff sich synthetisch aus Ammoniak und Kohlensäure im Momente der Entstehung bildet, ist zwar in Erwägung zu ziehen, jedoch liegen für diese Annahme vorläufig keine genügenden Anhaltspunkte vor.

Bezüglich der physiologischen Seite dieser jedenfalls interessanten Reaction, speciell über die Aufklärung der verschiedenen Formen der Stickstoffausscheidung bei den Herbivoren, Omnivoren und Reptilien, verweise ich auf meine an anderer Stelle erscheinende Publication.

I. Experimenteller Theil.

Beschreibung des Verfahrens.

Eine abgewogene Menge, ca. 0.5 g, Hippursäure wurde in etwa 400 ccm Wasser in einem Becherglase gelöst, zunächst 5 ccm Schwefelsäure (1.84 spec. Gew.) und einige Tropfen Permanganatlösung (8 g $KMnO_4$ pro L) zugesetzt und auf dem Drahtnetze zum Kochen erhitzt. Zu Beginn wurde nur tropfenweise Permanganatlösung zugesetzt, wobei die durch die ersten Tropfen Permanganat hervorgerufene Färbung nur langsam verschwand. Etwas schneller ging der Oxydationsprocess vor sich, als noch weitere 5 ccm concentrirter Schwefelsäure hinzugefügt wurden. Nach jedesmaliger Entfärbung wurden neue Permanganatmengen und zwar jedesmal $^1/_2$ ccm $KMnO_4$ zugesetzt. Das während des Kochens verdampfte Wasser wurde, sobald ca. die Hälfte der Flüssigkeitsmenge verdampft war, durch destillirtes Wasser ersetzt. Der Zusatz der Permanganatlösung erfolgte so lange, bis der letzte Permanganatzusatz nach ca. $^1/_2$-stündigem anhaltendem Kochen der Lösung keine wahrnehmbare Veränderung mehr zeigte, was im vorliegenden Falle erst nach ca. 10-stündigem Kochen erreicht war.

Nach Beendigung des Oxydationsprocesses wurde zunächst der geringe Ueberschuss von Permanganat durch Zusatz von etwas Oxalsäure quantitativ entfernt, die Lösung erkalten gelassen, hierauf mit destillirtem Wasser verdünnt und in einem entsprechenden Becherglase unter Kühlung mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht. Das alkalische Oxydationsproduct wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert, am Wasserbade erwärmt, bis man eine klare Lösung erhielt, alsdann auf die Hälfte eingedampft, abkühlen gelassen und dann mit alkoholischer Kalilauge genau neutralisirt. Nach einigem Stehen wird der durch den Alkalizusatz entstandene Niederschlag abfiltrirt, mit Alkohol ausgewaschen und das Filtrat abermals eingedampft, abkühlen gelassen, mit einem bedeutenden Ueberschuss von absolutem Alkohol versetzt und 10—12 Stunden stehen gelassen. Die sich abscheidenden Salze wurden neuerdings filtrirt, der Niederschlag ausgewaschen, das Filtrat eingeengt, erkalten gelassen, mit Alkohol versetzt, stehen gelassen etc. und dieser Vorgang so oft wiederholt, bis das auf ein Volum von ca. 20—30 ccm eingedampfte Filtrat beim Erkalten absolut keine Salzabscheidung mehr zeigte. — Dieses Ergebniss wurde erst nach 8- bis 10-maligem Alkoholzusatz in der oben beschriebenen Weise erreicht. Das zuletzt erhaltene salzfreie Filtrat wurde mit einem Ueberschuss einer gesättigten ätherischen Oxalsäurelösung versetzt, 24 Stunden stehen gelassen, der Niederschlag auf ein gewogenes Filter gebracht und mit Aether mehrmals gut ausgewaschen, bis das Filtrat keine Spur einer Oxalsäurereaction zeigte. Filter sammt Niederschlag werden am besten im Vacuum bis zum constanten Gewichte getrocknet.

II. Analytischer Theil.

Für die analytischen Zwecke wurden wiederholt geringe Mengen von chemisch reiner Hippursäure nach obigem Verfahren oxydirt, die Niederschläge von oxalsaurem Harnstoff gesammelt und bis zum constanten Gewichte getrocknet.

Die Analyse des Oxalates ergab folgende Werthe.

1. 0.21649 g Sbst.: 0.1821 g CO_2, 0.0956 g H_2O.

$(CON_2H_4)_2.C_2O_4H_2$. Ber. C 22.86, H 4.76.
Gef. » 23.29, » 4.96.

2. Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl.

0.3232 g Sbst.: 0.0875 g N.

Ber. N 26.66. Gef. N 27.07.

3. Volumetrische Stickstoffbestimmung.

a) 0.1372 g Sbst.: 32.82 ccm N (24°, 756 mm) = 36.604 mg N.
b) 0.0675 g Sbst.: 16.08 ccm N (24°, 752 mm) = 17.836 mg N.

Ber. N 26.66. Gef. N 26.75, 26.42.

4. In 0.1472 g Substanz wurde die Oxalsäure mit Permanganatlösung titrirt

(1 ccm $KMnO_4$ = 0.002257 g $C_2H_2O_4$).

Verbraucht wurden 28.2 ccm $KMnO_4$-Lösung = 0.0636 g $C_2O_4H_2$.

Ber. $C_2H_2O_4$ 42.86. Gef. $C_2H_2O_4$ 43.23.

Die Analyse des Oxalates lässt wohl keinen Zweifel an der Identität der erhaltenen Verbindung mit dem oxalsauren Harnstoff zu.

460. G. W. Chlopin: Die organischen Basen des russischen Erdöles.

(Eingeg. am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Thierfelder.)

Die Anwesenheit organischer, stickstoffhaltiger Basen im Rohpetroleum und seinen Destillationsproducten wurde erst vor Kurzem bewiesen.

W. E. Tischtenko[1]) hat 1893 aus den Producten der Destillation des russischen Naphtagudron eine Substanz gewonnen, die zwischen 190° und 265° überging und einen specifischen Geruch hatte. W. E. Tischtenko hat nur 2—3 g dieser Substanz aus 11 kg Naphtagudron ausgeschieden und konnte sie deshalb nicht näher untersuchen.

Ende 1898 haben Nikitin und ich[2]) aus dem Rohpetroleum und Masut eine organische Base isolirt, welche den specifischen Geruch der Pyridinbasen hatte. Weil zu wenig der Substanz gewonnen wurde, konnten auch wir sie nicht analysiren. Wir haben nur festgestellt, dass diese Substanz nicht so giftig für die Fische ist, wie das einige Forscher theoretisch behaupten. Etwas später (1899) konnte ich allein über die physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser öligen Substanz der Russischen Physikalisch-Chemischen Gesellschaft berichten, weil zu jener Zeit ungefähr 15 g dieser Substanz erhalten waren[3]).

Auch Ende des Jahres 1898, fast gleichzeitig mit unserer ersten Arbeit hat P. J. Schestakoff[4]) der Russischen Physikalisch-Chemi-

[1]) Journ. der russ. phys.-chem. Ges. 1893, Nr. 51.

[2]) Wratsch, 1898, Nr. 51. Revue International de Pêche et de Pisciculture, 1899, Nr. 2 und 3: Eine Untersuchung über die Verunreinigung der Flüsse durch Naphtaproducte und deren Einfluss auf die Fische und die Beschaffenheit des Wassers.

[3]) Journ. der russ. phys.-chem. Ges. 1899, Nr. 1, S. 8.

[4]) Journ. der russ. phys.-chem. Ges. 1898, Lief. 8, S. 874.

schen Gesellschaft über die Stickstoffverbindungen der kaukasischen Naphta berichtet, die aus dem romanischen Bezirk in Baku erhalten wurde. Er hat diese Verbindungen aus dem Petroleum-Destillat des Rohpetroleums ausgeschieden. Dieses Destillat wurde von ihm mit verdünnter Schwefelsäure bearbeitet, der erhaltene Auszug wurde mit freier Lauge neutralisirt und mit Aether extrahirt oder mit den Wasserdämpfen abdestillirt. Die gewonnene Substanz stellte eine braune, alkalische Flüssigkeit mit dem charakteristischen Geruch der Pyridinderivate dar; sie war in Wasser fast unlöslich, sehr leicht löslich dagegen in Alkohol, Aether und einigen anderen Lösungsmitteln. Sie destillirte zwischen 260—370° über und gab Niederschläge mit Pikrinsäure, Quecksilberchlorid, Goldchlorid, Oxalsäure u. s. w. Sie hat folgende procentische Zusammensetzung: N 6.60, C 85.72, H 8.09 pCt. und ein Molekulargewicht von ungefähr 225. Es wurde erhalten und untersucht das Salz $C_nH_{2n-x}N(HCN)_4Fe(CN)_2$.

Um die Naphtabasen eingehender untersuchen zu können, habe ich sie im Frühling 1899 in grösseren Mengen im Ural (Simsky Bergwerk, Gouvernement Ufa) mit Hülfe der mechanischen Vorrichtungen dargestellt, welche mir die HHrn. Bergingenieure A. J. Umoff und G. J. Bostrem freundlichst zur Verfügung stellten.

Um die Naphtabasen zu gewinnen, habe ich 291.2 kg des Masuts vom Kaukasus in zwei Portionen getheilt, und wie folgt bearbeitet: Eine Portion wurde im Verlauf von 12 Tagen, die andere während 22 Tagen mit denselben 20 L einer 15-procentigen Schwefelsäure fortwährend durchgeschüttelt. Der Säureauszug wurde nach der Filtration mit Natronlauge bis zur deutlich alkalischen Reaction versetzt. Hierdurch wurde eine ölige Substanz ausgeschieden, welche theils auf der Oberfläche des Auszugs schwamm, theils am Glase der Flasche klebte. Diese Substanz wurde von Aether gelöst und Letzterer dann verdampft. Der Rückstand wurde 8 Stunden bei 100° getrocknet und dann gewogen. Das Gewicht desselben war 14.5894 g, was 0.005 pCt. des Ausgangsmaterials entspricht.

Die gewonnene Substanz hat folgende Eigenschaften: Sie ist eine dicke, ölige, dunkelbraune, alkalische Flüssigkeit mit grünlicher Nüancirung und besitzt den scharfen Geruch der Pyridinsubstanzen. In Wasser ist sie schwer und wenig löslich, ganz leicht dagegen in Aether, Alkohol und Benzol. Sie löst sich gut in kalter und noch leichter in heisser Schwefelsäure und Salzsäure. In starker Salpetersäure löst sie sich schwer und wird dabei gelb gefärbt (verändert sich); mit Platin-, Palladium-, Cadmium-, Eisen- und Quecksilber-Chlorid, gelbem und rothem Blutlaugensalz, sowie mit Kaliumbichromat bildet sie gelbe, nicht krystallinische Niederschläge.

Die Elementaranalyse gab die folgenden Resultate (in Procenten):

	C	H	N	Molekulargewicht
1. Die von mir aus dem Masut gewonnene Substanz von 1898	83.59	9.87	6.54	215
2. Dieselbe von 1899	85.12	9.32	5.56	249
3. Die Substanz von H. Schestakoff 1898	85.72	8.05	6.60	225

Aus den oben mitgetheilten Resultaten kann man ersehen, dass wir es mit Substanzen zu thun haben, welche in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften ähnlich sind und zu sehr complicirten Derivaten des Pyridins und Chinolins (mit 15—18 Atomen Kohlenstoff im Molekül) gehören.

Um zu untersuchen, ob die gewonnene Substanz aus einem oder mehreren Individuen besteht, habe ich die Platindoppelsalze dargestellt, welche durch fractionirte Präcipitation vermittelst Platinchlorid erhalten wurden.

Zu diesem Zweck wurden ungefähr 2 g Substanz abgewogen, in Salzsäure gelöst und drei Mal nach einander mit Platinchlorid präcipitirt.

Hierbei wurden folgende Resultate gewonnen:

Versuch I. Gewicht der Substanz: 2.3440 g.

Niederschläge	Bei 100° getrocknete Substanz: Wasser pCt.	Platin pCt.	Molekulargewicht
A	2.47	19.63	288
B	—	21.63	247
C	2.95	22.61	227
D	4.41	23.21	218

Das Filtrat vom Niederschlag D wurde nicht untersucht.

Versuch II. Gewicht der Substanz: 2.1025 g. (HCl = 1:1).

Niederschläge	Bei 100° getrocknete Substanz: Wasser pCt.	Platin pCt.	Molekulargewicht	Schmelztemperatur
A'	3.25	19.02	308	125—127°
B'	5.28	21.88	242	118—122°
C'	—	31.69	104	112—115°

Der Niederschlag C' wurde aus dem bei gewöhnlicher Temperatur (21°) abgedampften Filtrat ausgeschieden; der Abdampfrückstand wurde in Wasser gelöst (um das überschüssige Platinchlorid zu entfernen) und mit Aether ausgewaschen (zur Entfernung von Pyridinsubstanzen, welche an der Reaction nicht Theil genommen hatten).

Die angeführten analytischen Resultate erlauben mir, mit Bestimmtheit zu behaupten, dass die sogenannte »stickstoffhaltige Naphtabase« der früheren Autoren aus einer ganzen Reihe

von Substanzen besteht, welche so ähnliche Eigenschaften haben, wie homologe Glieder einer chemischen Gruppe.

Es ist mir gelungen, 6 verschiedene Basen in Form der Platindoppelsalze (A, A' (B + B'), C, C' und D) auszuscheiden mit den Molekulargewichten von 104—309, wenn man voraussetzt, dass diese Platindoppelsalze die gewöhnliche Zusammensetzung $(XCl)_2PtCl_4$ hatten.

Zwei Niederschläge — B und B' — haben so wenig abweichende Zusammensetzung (21.63—21.88 pCt. Pt), dass man sie für ein und dieselbe Substanz ansehen könnte.

Ich muss hinzufügen, dass diese Platindoppelsalze B und B' denselben Procentgehalt an Platin haben, wie eines der beiden Platindoppelsalze, welche R. Zaloziecky aus dem Säuretheer der galizischen Naphta gewonnen hat (21.84 pCt. Pt)[1].

Das zweite krystallinische Platindoppelsalz von Zaloziecky enthielt 30.12—30.23 pCt. Pt und näherte sich folglich meinem Niederschlag mit 31.69 pCt. Pt (C). Die Elementaranalyse des Platindoppelsalzes A' mit dem Platingehalt 19.02 pCt gab folgende Resultate: C = 50.09 pCt., H = 5.80 pCt., N = 3.27 pCt., Cl = 21.83 pCt., Pt = 19.02 pCt.

Diese Analysenresultate stimmen gut für die Formel des Doppelsalzes $(C_{27}H_9N.HCl)_2PtCl_4$, welches eine der allgemeinen Formel $C_nH_{2n-17}N$ entsprechende Pyridinbase enthält.

Es ist möglich, dass einige von meinen Niederschlägen auch aus den Platindoppelsalzen mehrerer Naphtabasen bestehen.

Die gewonnenen Naphta-Pyridinbasen habe ich auch vom biologischen Standpunkte untersucht.

Dazu habe ich die Versuche mit erwachsenen und neugeborenen Fischen, warmblütigen Thieren und Bacterien gemacht, welche ich hier nur im Auszuge anführen möchte.

Die Fisch-Versuche haben bewiesen, dass die Naphtabasen bei dem Gehalt von 0.721 g auf 5 L Leitungswasser, was 14.42 kg des Rohpetroleums entspricht, Plötze von 20 g Gewicht in weniger als 24 Stdn. tödten. Die neugeborenen Schnäpel und Forellen sterben schon bei einem Gehalt von 17—120 mg der Pyridinbasen in 1 L Wasser.

Diese Fischversuche bestätigen die früher von mir[2] publicirten Versuche.

Kaninchen und weisse Ratten haben 10—55.4 mg Naphtabasen ohne Schaden vertragen, wenn man sie ihnen unter die Haut gespritzt hatte.

---

[1] Monatsh. für Chem. 13 (1892), 498. [2] loc. cit.

Eine Katze von 2.5 kg Gewicht nahm 0.2315 g Naphtabasen per os ein und blieb ganz gesund.

Die Naphtabasen sind augenscheinlich für warmblütige Thiere garnicht giftig, wenigstens in den angeführten Dosen nicht, und deswegen ist es unmöglich, auf eine Analogie zwischen Naphtabasen und stark giftigen vegetabilischen Alkaloïden nach ihren toxicologischen Eigenschaften zu schliessen.

Was die bactericide Wirkung betrifft, so ist eine 1-proc. Emulsion der Naphtabasen ganz unschädlich, nicht nur für die pathogenen Mikroorganismen (Bac. Anthracis, diphterii, coli communis, typhi abdominalis), sondern auch für Wasserbacterien.

Schlussfolgerungen:

1. Das kaukasische Rohpetroleum und das Masut enthalten 0.005—0.006 pCt. Pyridinbasen.

2. Die 6 verschiedenen Naphtapyridinbasen, welche von mir als Platindoppelsalze ausgeschieden wurden, hatten Molekulargewichte von 104—308.

3. Die Naphtabasen haben die allgemeine Zusammensetzung $C_nH_{2n-15}N$, wobei die complicirteste Naphtabase mit der Formel $C_{22}H_{29}N$ übereinstimmte und ein Platindoppelsalz, $(C_{22}H_{29}NHCl)_2$, $PtCl_4$ bildete.

4. Die Naphtabasen sind giftig für Fische, aber man kann dadurch, in Folge ihres geringen Procentgehaltes in der Naphta, nicht die giftige Wirkung erklären, welche Rohpetroleum und seine Producte auf die Fische ausüben.

5. Für Meerschweinchen, weisse Ratten und Katzen sind sie unschädlich.

6. Die Naphtabasen haben keine desinficirenden Eigenschaften.

Die Untersuchungen über giftige Bestandtheile des Erdöles werden in meinem Institut fortgesetzt.

Hygienisches Institut der Universität Dorpat.

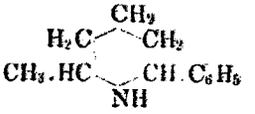
---

461. M. Scholtz und Helmuth Müller: Ueber stereoisomere α-Phenyl-α'-Methylpiperidine.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 2. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Wolffenstein.)

Vor einiger Zeit zeigte M. Scholtz, dass das Oxim des Cinnamylidenacetons durch trockne Destillation in α-Phenyl-α'-Methylpyridin übergeht, aus welchem durch Reduction mit Natrium und Alkohol die entsprechende Piperidinbase



erhalten wurde[1].

Diese Base enthält zwei asymmetrische Kohlenstoffatome in ringförmiger Bindung und sollte nach den heutigen stereochemischen Anschauungen in zwei optisch inactiven Stereoisomeren (sog. *cis*- und *trans*-Form) auftreten, deren jede wiederum in zwei optisch active Verbindungen zerlegbar ist. Aehnliche Verhältnisse sind in der Piperidinreihe bisher von Levy und Wolffenstein[2]) am Copellidin und von Besthorn[3]) an der Hexahydrochinolinsäure beobachtet worden.

Zu den nachfolgend beschriebenen Versuchen dienten etwa 500 g reiner, nach dem soeben angegebenen Verfahren dargestellter Base vom Sdp. 254—258°. Die Spaltung in die beiden inactiven Isomeren gelang auf demselben Wege, welchen Levy und Wolffenstein zur Spaltung des Copellidins eingeschlagen hatten, nämlich durch Benutzung der verschiedenen Löslichkeit der salzsauren Salze in Aceton. Da das salzsaure Salz des α-Methyl-α'-Phenylpiperidins beim Eindampfen der wässrigen Lösung stets syrupartig hinterbleibt, so wurde die Base in absol. Aether gelöst und ein trockner Strom von Chlorwasserstoff eingeleitet. Die anfangs weiss ausgefallenen Massen wurden bald rosenroth, klebrig und zäh. Nach dem Waschen mit Aether wurde die Masse wiederholt längere Zeit mit Aceton am Rückflusskühler gekocht, bis das abfiltrirte Aceton keinen Rückstand mehr ergab. Die hierbei ungelöst gebliebene, nunmehr schneeweisse, krystallinische Masse wurde in Alkohol gelöst und durch Fällen mit Aether in seidenglänzenden Nadeln erhalten, die bei 215—216° schmolzen.

[1]) Diese Berichte 28, 1723. [2]) Diese Berichte 28, 2270.
[3]) Diese Berichte 29, 2662.

Die Verbindung lässt sich im Gegensatz zu dem aus α-Phenyl-α'-Methylpiperidin direct hergestellten salzsauren Salz auch aus Wasser gut umkrystallisiren.

$C_6H_5.C_5H_9N.CH_3,HCl$. Ber. C 68.1, H 8.5.
Gef. » 67.8, » 8.5.

Die aus dem salzsauren Salz in Freiheit gesetzte Base siedet constant bei 248—249°. Sie ist völlig farblos und riecht piperidinartig; im Abbé'schen Refractometer wurde ihr Lichtbrechungsvermögen zu 1.526 bestimmt. Von ihr wurde das Platin- und ein Gold-Salz, sowie das brom- und das jodwasserstoffsaure Salz dargestellt.

Das Platinsalz bildet schöne, prismatische Krystalle, die bei 208—209° schmelzen.

$(C_6H_5.C_5H_9N.CH_3)_2H_2PtCl_6$. Ber. Pt 25.64. Gef. Pt 25.58.

Das Goldsalz fiel sofort in pfeilförmigen Nadeln aus, die bei 167—168° schmolzen.

$C_6H_5.C_5H_9N.CH_3.HAuCl_4$. Ber. Au 38.18. Gef. Au 38.08.

Das jodwasserstoffsaure Salz fiel als Oel aus, das aber bald erstarrte und beim Umkrystallisiren schöne Tafeln vom Schmp. 229—230° lieferte.

Mit Bromwasserstoffsäure wurde ein Bromhydrat in glänzenden Blättchen erhalten, welche bei 180—181° schmolzen.

Zur Isolirung der in Aceton löslichen Modification des salzsauren Salzes wurde das Aceton abdestillirt, wobei ein rother Syrup zurückblieb, aus dem sich nach einiger Zeit weisse Krystalldrusen abschieden, die nach wiederholter Reinigung den constanten Schmp. 170—171° zeigten. Doch die Ausbeute war so gering, dass wir schliesslich davon absehen mussten, zur Darstellung der freien Base von dem auf diese Weise gewonnenen salzsauren Salz auszugehen. Wir schieden daher aus dem beim Verdunsten des Acetons gewonnenen Syrup die Base durch Alkali ab, destillirten sie und leiteten in ihre ätherische Lösung abermals Chlorwasserstoff ein. Das wiedergewonnene salzsaure Salz kochten wir nochmals mit viel Aceton, trennten von dem ungelösten Rückstande, destillirten wiederum das Aceton ab, rectificirten die Base und wiederholten die ganze Operation, bis schliesslich beim Kochen mit Aceton die gesammte Krystallmasse in Lösung ging. Die schliesslich gewonnene Base siedet bei 254—258°, riecht coniinartig und ist schwach gelblich gefärbt. Das Lichtbrechungsvermögen wurde im Abbé'schen Refractometer zu 1.534 gefunden.

Das bromwasserstoffsaure Salz krystallisirt nur schwierig aus dem gelblich gefärbten Syrup in weissen Blättchen. Schmp. 182—183°.

Das jodwasserstoffsaure Salz fiel zuerst ölig aus, erstarrte aber bald und konnte in weissen, zarten Nadeln erhalten werden. Schmp. 172—173°.

Das Platinsalz krystallisirt in Nadeln, die bei 195—196° schmelzen.

$(C_6H_5.C_5H_9N.CH_3)_2.H_2PtCl_6$. Ber. Pt 25.64. Gef. Pt 25.48.

Das Goldsalz fiel zuerst in Oeltröpfchen aus, welche bald krystallinisch erstarrten. Umkrystallisirt bildet es schöne, glänzende Blättchen vom Schmp. 120—121°.

$C_6H_5.C_5H_9N.CH_3.HAuCl_4$. Ber. Au 38.28. Gef. Au 38.16.

Die angegebenen Schmelzpunkte sind nach wiederholtem Umkrystallisiren bestimmt und erleiden durch weiteres Umkrystallisiren keine Veränderung.

Die beiden beschriebenen Basen, von denen wir die zuletzt behandelte Iso-α-Phenyl-α'-Methylpiperidin nennen, unterscheiden sich demnach in der Löslichkeit ihrer salzsauren Salze in Aceton, in den durchaus verschiedenen Schmelzpunkten ihrer Salze und in ihrem Lichtbrechungsvermögen. Sie sind optisch inactiv und in active Modificationen spaltbar.

Da die Modification, deren Salze den höheren Schmelzpunkt zeigen, stets in reichlicherer Menge erhalten wurde, als die Iso-Verbindung, so lag die Vermuthung nahe, dass durch die Darstellungsmethode die Entstehung der einen Modification begünstigt wird. Nun sind in der That schon Beispiele der Umwandlung von Basen in ihre stereoisomeren Formen durch Kochen mit Natriumalkoholat bekannt[1]). Indessen misslang der Versuch, das Iso-α-Phenyl-α'-Methylpiperidin auf diese Weise in die isomere Verbindung umzuwandeln. Als die Base nach mehrstündigem Kochen mit Natriumalkoholat isolirt wurde, gab sie lediglich das salzsaure Salz vom Schmp. 170—171°.

Spaltung des α-Phenyl-α'-Methylpiperidins.

α-Phenyl-α'-Methylpiperidin (9 g) wurde mit der berechneten Menge Rechts-Weinsäure (7.7 g) in concentrirter wässriger Lösung tropfenweise versetzt. Es schied sich alsbald eine weisse Krystallmasse ab, die durch Umkrystallisiren in gut ausgebildeten Krystallen erhalten wurde, welche Hr. Oberlehrer Geipel im mineralogischen Institut der Universität Breslau zu messen die grosse Liebenswürdigkeit hatte. Derselbe theilt uns hierüber Folgendes mit:

Rechtsweinsaures α-Phenyl-α'-Methyl-Piperidin.

Krystallsystem: Rhombisch-hemiëdrisch.

Axenverhältniss: $a : b : c = 0.87352 : 1 : 1.0886$.

Beobachtete Formen: $c = (001)\ o\,P$

$m = (110)\ \infty\,P$

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

[1]) Willstätter, diese Berichte 29, 936.

Die durchsichtigen, beinahe wasserhellen, höchstens ganz schwach gelblich gefärbten Krystalle sind typisch sphenoïdisch ausgebildet, am Ende stets mit der Basis c(001).

Das Prisma m und die stets nur als linkes Sphenoïd auftretende Pyramide $0(1\bar{1}1)$ kommen in verschiedener Ausdehnung gegen einander vor, immer mehr oder weniger stark parallel ihrer horizontalen Combinationskante gestreift.

Spaltbarkeit vollkommen nach c(001).

Ebene der optischen Axen das Brachipinakoïd (010).

Die erste Mittellinie, Axe der grössten Elastizität, die Verticale.

Doppelbrechung ziemlich stark.

Die Verbindung enthält 1 Mol. Krystallwasser.

$C_6H_5.C_5H_9N.CH_3 + C_4H_6O_6 + H_2O$. Ber. C 55.9, H 7.3.
Gef. » 55.9, » 7.6.

Bei 100° schmilzt das Salz in seinem Krystallwasser. Die wasserfreie Substanz ist ausserordentlich hygroskopisch, sodass von einer genauen Schmelzpunktbestimmung Abstand genommen werden musste.

Die aus dem Salz regenerirte Base siedet bei 247—248°, ist wasserhell und linksdrehend. Ihr specifisches Gewicht beträgt bei $20^0 = 0.9486$. Ihr specifisches Drehungsvermögen wurde zu

$$[\alpha]_D = -44.44^0$$

gefunden.

Aus dem beim Versetzen der inactiven Base mit Weinsäure nicht erstarrten Antheil wurde die Base wieder abgeschieden, destillirt und mit der berechneten Menge Linksweinsäure versetzt. Es erfolgt sofort Abscheidung von Krystallen, welche bei 100° ebenfalls in ihrem Krystallwasser schmelzen und nach dem Umkrystallisiren aus Wasser gemessen werden konnten.

$C_6H_5.C_5H_9N.CH_3 + C_4H_6O_6 + H_2O$. Ber. C 55.9, H 7.3
Gef. » 55.4, » 7.6.

Die Krystallmessung ergab:

Linksweinsaures α-Phenyl-α'-Methyl-Piperidin.

Krystallform und übrige Eigenschaften vollkommen übereinstimmend mit denen des rechtsweinsauren Salzes, nur mit dem Unterschiede, dass bei der zweiten Substanz die Pyramide stets als rechtes Sphenoïd auftritt.

Näheres über diese Messungen, sowie über die Krystallformen anderer, in dieser Abhandlung beschriebener Substanzen soll später in einer Fachzeitschrift mitgetheilt werden.

Die aus dem linksweinsauren Salz abgeschiedene Base siedet bei 247—248°. Ihr spec. Gewicht bei 20° beträgt 0.9497. Sie ist rechtsdrehend. Wir fanden

$$[\alpha]_D = +44.81^0.$$

Spaltung des Iso-α-Phenyl-α'-Methylpiperidins.

Verschiedene Versuche, das Iso-α-Phenyl-α'-Methylpiperidin durch Weinsäure in seine optisch activen Componenten zu spalten, blieben erfolglos. Mit Rechtsweinsäure lieferte die Base einen Syrup, aus welchem sich auch nach mehrwöchentlichem Aufbewahren im Exsiccator Krystalle nicht abschieden. Mit Linksweinsäure erstarrte hingegen die ganze Masse sofort zu einem Krystallkuchen, doch die aus demselben abgeschiedene Base war inactiv. Darauf versuchten wir die Spaltung durch die von Pope und seinen Mitarbeitern mit gutem Erfolge angewandte *d*-Camphersulfosäure herbeizuführen. Der Versuch gelang. Beim Versetzen der Base mit der berechneten Menge Camphersulfosäure in concentrirter, wässriger Lösung schieden sich alsbald seidenglänzende, in zarten Büscheln angeordnete Krystalle ab, die nach achtmaligem Umkrystallisiren den constanten Schmp. 187—188° zeigten. Die hieraus abgeschiedene Base sott bei 254—256° und erwies sich bei der Prüfung im 0.5-dm-Rohr als rechtsdrehend.

$$[\alpha]_D = +0.92°.$$

Die aus der Mutterlauge regenerirte Base wurde, um sie möglichst von der rechtsdrehenden Modification zu befreien, wiederum mit der berechneten Menge Camphersulfosäure versetzt, die entstandenen Krystalle abfiltrirt und der beschriebene Vorgang noch zweimal wiederholt. Die schliesslich isolirte Base wurde im 0.5-dm-Rohr polarisirt und ergab

$$[\alpha]_D = -0.72°.$$

Die folgende Tabelle giebt eine Gegenüberstellung der Eigenschaften der sechs isolirten Verbindungen:

	Siedepunkt	Lichtbrechungsvermögen	Schmelzpunkte der Salze					Drehungsvermögen der Componenten
			HCl	HBr	HJ	Au	Pt	
α-Phenyl-α'-Methylpiperidin	248–249°	1.526	215	180	229	165	208	$[\alpha]_D = +44.81°$
			-216°	-181°	-230°	-168°	-209°	$[\alpha]_D = -44.44°$
Iso-α-Phenyl-α'-Methylpiperidin	255–258°	1.534	170	182	172	120	195	$[\alpha]_D = +0.92°$
			-171°	183°	-173°	-121°	-196°	$[\alpha]_D = -0.72°$

Wie erwähnt, konnte das Iso-α-Phenyl-α'-Methylpiperidin nicht durch Weinsäure, wohl aber durch Sulfocamphersäure in die optisch activen Componenten gespalten werden. Wir untersuchten auch das Verhalten der anderen, durch Weinsäure spaltbaren Modification gegen Sulfocamphersäure. Es konnte hierbei auf keine Weise eine Abschei-

dung von Krystallen erzielt werden, die Spaltung war also nicht durchführbar. Wenn mithin nur die Isoverbindung durch Sulfocampher-säure gespalten wird, so muss sich durch Versetzen der ursprünglichen, durch Reduction des α-Phenyl-α'-Methylpiperidins entstandenen Base, welche beide Stereoisomere enthält, mit Sulfocamphersäure das sulfocamphersaure Salz der rechtsdrehenden Modification der Isoverbindung abscheiden, da nicht nur die linksdrehende Isoverbindung, sondern auch beide active Componenten des α-Phenyl-α'-Methylpiperidins als sulfocamphersaure Salze in der Mutterlauge bleiben. Der Versuch hat in diesem Sinne entschieden. Die hierbei isolirte Base besass das Drehungsvermögen:

$$[\alpha]_D = + 0.8601^0.$$

Die aus der Mutterlauge abgeschiedene Base war schwach linksdrehend.

462. O. Kym: Zur Kenntniss einiger Benzazole und deren Farbstoffderivate.

(Eingeg. am 1. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. R. Wolffenstein.)

Um in Erfahrung zu bringen, welchen Einfluss die Stellung der Azogruppe in den Benzazolen auf die Farbe und die Affinität ihrer Kuppelungsproducte zur Baumwollfaser ausübe, habe ich verschiedene Isomere dieser Körperklassen dargestellt und vor einiger Zeit in diesen Berichten beschrieben[1]). Einige Glieder dieser Reihen, deren Darstellung sich noch als nothwendig erwies, um ein lückenloses Vergleichsmaterial zu gewinnen, mögen hier kurz erwähnt werden. Eine eingehendere Beschreibung ihrer Darstellung ist überflüssig, da diese sich in keiner Weise von der seinerzeit ausführlich beschriebenen unterscheidet.

Es wurden noch dargestellt:

p-Nitrobenzoësäure-*o*-Nitrophenylester,

$C_6H_4(NO_2).O.CO.C_6H_4.NO_2$,

Schmp. 139—140°, silberweisse, glänzende Blättchen aus Aceton.

$C_{13}H_8N_2O_6$. Ber. C 54.16, H 2.91.
Gef. » 54.10, » 2.91.

[1]) Diese Berichte 32, 3532.

Daraus durch vorsichtige Reduction

α-*p*-Amidophenyl-Benzoxazol,



$C.C_6H_4.NH_2$,

Schmp. 173—174°, weisse, etwas rothstichige Nadeln aus verdünntem Alkohol. Die Lösungen fluoresciren violet.

$C_{13}H_{10}N_2O$. Ber. C 74.29, H 4.76.
Gef. » 74.40, » 4.91.

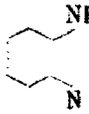
Ferner

p-Nitrobenzoyl-*o*-Nitranilin, $C_6H_4(NO_2).NH.CO.C_6H_4.NO_2$, Schmp. 219—220°. Blassgelbe Blättchen, am besten aus Eisessig oder Nitrobenzol. Sehr schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln.

$C_{13}H_9N_3O_5$. Ber. C 54.36, H 3.14.
Gef. » 54.50, » 3.21.

Daraus durch Reduction

α-*p*-Amidophenyl-Benzimidazol,

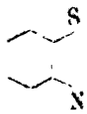


$C.C_6H_4.NH_2$,

Schmp. 235—236°. Weisse Nädelchen aus verdünntem Alkohol. Lösung fluorescirt intensiv violet.

$C_{13}H_{11}N_3$. Ber. C 74.64, H 5.26.
Gef. » 74.79, » 5.34.

Auf die Gewinnung des analogen *α*-*p*-Amidophenyl-Benzthiazols,



$C.C_6H_4.NH_2$,

musste leider verzichtet werden, da die Ausbeuten ungemein gering waren und sich die Darstellung einer grösseren Menge als allzu zeitraubend erwies.

Sämmtliche Amidobenzazole wurden diazotirt und einerseits mit *β*-Naphtoldisulfosäure, anderseits mit *α*-Naphtol gekuppelt. (Mit *α*-Naphtol, weil dieses tiefere Farbentöne erzeugt als *β*-Naphtol.) Gefärbt wurde stets eine halbe Stunde in einprocentiger, heisser,

schwach alkalischer Lösung. In der beigegebenen Tabelle (S. 2850) finden sich die Farbentöne der verschiedenen Isomeren sowie ihr Verhalten gegen Soda- und Seifen-Lösung angegeben[1]). Die sulfurirten Farbstoffe erwiesen sich ihrer grösseren Löslichkeit wegen ausnahmslos bedeutend weniger widerstandsfähig gegen Soda und Seife als die schwer löslichen Naphtolcombinationen.

Bei Vergleichung der Ausfärbungen der verschiedenen Farbstoffe, die sich von den isomeren Basen ableiten, ergiebt sich, dass nur ein unerheblicher Unterschied in Bezug auf die Affinität zur Baumwollfaser erkennbar ist. Die im α-Phenylkern amidirten Basen zeigen in ihren Farbstoffderivaten eine etwas grössere Affinität zur Baumwollfaser als die Isomeren, welche die Azogruppe am Benzazolkern gebunden enthalten. Am wahrnehmbarsten ist dieser — immerhin nicht erhebliche Unterschied — bei den Benzoxazolderivaten. Weniger deutlich zeigt er sich bei den Imidazolen.

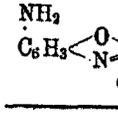
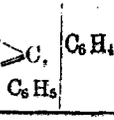
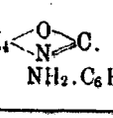
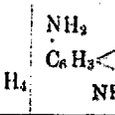
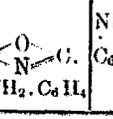
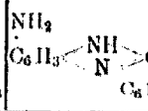
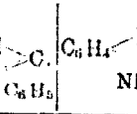
Dagegen zeigt sich ein in die Augen fallender Unterschied in Bezug auf die Färbung der isomeren Farbstoffe. Diejenigen, die sich von den im α-Phenylkern amidirten Basen ableiten, färben die Baumwolle dunkler und intensiver, blaustichiger. Auch hier zeigt sich die Differenz am stärksten bei den Benzoxazolen. Ein weiterer charakteristischer Unterschied zeigt sich auch darin, dass die Farbstoffe, die durch Combination mit α-Naphtol erhalten wurden und die Azogruppe im α-Phenylkern enthalten, durch Behandeln mit Sodalösung dauernd mehr oder weniger blauviolet gefärbt werden; die Isomeren dagegen, welche die Azogruppe im Benzazolkern enthalten, werden durch Soda kaum etwas in ihrer ursprünglichen Farbe vertieft.

Farbstoffe aus Benzazolen mit je einer Azogruppe im α-Phenyl- und im Benzazol-Kern zeigen eine ungemein verstärkte Affinität zur Baumwollfaser und zugleich eine sehr vertiefte Färbung. So färbt der Farbstoff aus $NH_2.C_6H_4<\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}>C.C_6H_4.NH_2$ und β-Naphtoldisulfosäure Baumwolle blauviolet; verwendet man als Componente α-Naphtol, so färbt er schwarz.

Während die analogen Farbstoffe aus Oxazolen und Thiazolen fast dieselben Nuancen aufweisen, wird der Farbenton durch die Imidogruppe in den entsprechenden Imidazolderivaten ganz bedeutend vertieft und nach Blau gerückt.

---

[1]) Die gefärbte Baumwolle wurde nach dem Auswaschen mit Wasser je eine halbe Stunde mit einprocentiger, heisser Seifenlösung und zehnprocentiger, heisser Sodalösung ausgezogen.

Benzoxazole			Benzimidazole			Benzthiazole	
							

Combinationen mit β-Naphtoldisulfosäure.

Farbe der Lösungen			Farbe der Lösungen			Farbe der Lösungen	
gelbstichig roth	rothviolet	tief kirschroth, violetstichig	rothviolet	rothviolet, fast identisch mit dem Isomeren	blauviolet	hell rothgelb	dunkelroth
Färbt Baumwolle			**Färbt Baumwolle**			**Färbt Baumwolle**	
orangeroth	blaustichig roth	blauroth	violetstichig-braunroth	blaustichig-braunroth	tief blauviolet	leuchtend roth-gelb	blaustichig roth
geht mit Seife sehr stark ab; mit Soda etwas weniger	geht stark ab mit Seife. Wird von Soda weniger angegriffen als das Isomere	geht stark ab mit Seife. Soda greift wenig an	geht mit Seife sehr stark ab. Soda greift ziemlich stark an	ist etwas beständiger gegen Seife und Soda als das Isomere	geht erheblich ab mit Seife. Soda zieht etwas ab	Seife greift sehr stark an, Soda zieht ziemlich stark ab	wird von Seife etwas angegriffen, von Soda fast garnicht

Combinationen mit α-Naphtol.

Farbe der Lösungen			Farbe der Lösungen			Farbe der Lösungen	
rothgelb	blauviolet, viel tiefer als das Isomere	blauviolet	gelbstichig-hochroth	rothviolet	violet	gelbroth	braunviolet
Färbt Baumwolle			**Färbt Baumwolle**			**Färbt Baumwolle**	
safranfarbig	blass bläulich-roth	tief rothbraun, mit schwachem Blaustich	violetstichig-braunroth	tief braunviolet, viel dunkler als das Isomere	schwarz. violet-stichig	stumpf gelbroth	dunkelbraun, violetstichig
geht mit Seife etwas, mit Soda nur sehr wenig ab	geht mit Seife wenig ab. Wird von Soda fast nicht angegriffen. (Farbe schlägt dabei in tief Blauviolet um)	geht mit Seife etwas ab. Geht mit Soda nicht ab. (Farbenumschlag in Schwarzviolet)	geht mit Seife stark ab. Wird von Soda ziemlich stark angegriffen	geht mit Seife etwas ab. Wird von Soda etwas angegriffen. (Farbenumschlag in Blauviolet)	geht mit Seife wenig ab. Mit Soda etwas, wird dabei violetstichiger	geht mit Seife etwas ab, Soda greift kaum an	wird von Seife nicht angegriffen. Soda greift nicht an, führt Farbe in Dunkelblauviolet über

Kurz zusammengefasst lässt sich über das Verhalten der Farbstoffderivate von isomeren Benzazolen Folgendes sagen:

Die Stellung der Azogruppe in den Benzazolen ist nicht von wesentlichem Einfluss auf die Affinität ihrer Kuppelungsproducte zur Baumwollfaser; immerhin färben die im α-Phenylkern gekuppelten Farbstoffe Baumwolle etwas intensiver an als ihre Isomeren.

Eine am α-Phenylkern haftende Azogruppe erzeugt in ihren Farbstoffderivaten tiefere, blaustichigere Farbentöne, als eine am Benzazolkern haftende.

Befindet sich sowohl im α-Phenylkern als auch im Benzazolkern je eine Azogruppe, so vertieft sich der Farbenton ganz ausserordentlich, und es steigt auch die Affinität zur Baumwollfaser in demselben Maasse.

Zürich. Universitätslaboratorium.

463. M. Siegfried: Ueber Antipepton.

(Eingeg. am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Thierfelder.)

Bei der tryptischen Verdauung von Eiweiss entsteht bekanntlich nach den Untersuchungen Kühne's und seiner Schule das Antipepton, welches seinen Namen deshalb führt, weil es nach Kühne der weiteren Einwirkung des Trypsins überhaupt, nach Anderen nur hartnäckig widersteht. Auf diese Frage, ob das Antipepton von dem Trypsin überhaupt nicht oder nur sehr langsam zerspalten wird, werde ich gelegentlich der ausführlichen Mittheilung über das Antipepton, welche in der Zeitschrift für physiologische Chemie erfolgen soll, eingehen.

Dieses Antipepton Kühne's habe ich gelegentlich meiner Untersuchungen über die Fleischsäure[1]) als eine mit dieser Säure identische Säure angesprochen. Thatsächlich konnte Balke[2]) nachweisen, dass bei Anwendung der von Kühne angegebenen Methode der Reinigung durch Alkohol ein Antipepton gewonnen werden kann, das die Zusammensetzung und die Eigenschaften der einbasischen Fleischsäure besitzt. Dass man mit dieser Methode auch recht unreine Producte gewinnen kann, hat Fr. Kutscher[3]) gezeigt, welcher bei dem Versuche, nach Balke's Vorschriften Antipepton darzustellen, ein Product erhielt, welches im Wesentlichen aus dem bei der tryptischen Verdauung des Eiweisses neben dem Antipepton

[1]) Arch. für Anat. und Physiologie, physiol. Abthlg. 1894, 401.
[2]) Zeitschr. für physiol. Chem. 22, 248.
[3]) Zeitschr. für physiol. Chem. 26, 110; 28, 88.

entstehenden Basen und Amidosäuren bestand. In Folge dieses seines Misserfolges hat Fr. Kutscher die Behauptung aufgestellt, dass auch Balke's Antipepton in der Hauptsache aus genannten Basen und Amidosäuren bestanden habe. Diese Ansicht Kutscher's ist, wie aus dem Folgenden hervorgeht, irrthümlich.

Seitdem ich im Jahre 1894 die Ueberzeugung gewonnen hatte, dass das Antipepton eine relativ einfache Säure ist, bin ich bestrebt gewesen, eine glatte Methode aufzufinden, welche gestattete, das Antipepton aus dem Chaos von bekannten und unbekannten Körpern, welche bei dem tryptischen Zerfall des grossen Eiweissmoleküls entstehen, rein und in guter Ausbeute zu isoliren. Ich hoffte[1]), die chemische Bearbeitung der physiologisch so wichtigen Peptone würde das Fundament zur Erforschung des Eiweissmoleküls werden, indem man von den Peptonen zu den Albumosen und von diesen zum Eiweiss aufsteigen könnte. Die Auffindung einer solchen Methode hatte vor Allem mit der leichten Zersetzlichkeit der Peptone zu kämpfen, sodass Versuche, die Peptone als Condensationsproducte abzuscheiden und aus diesen zu regeneriren, fehlschlugen.

Methode der Darstellung von Antipepton.

Im Sinne Kühne's unterscheidet man von den Peptonen als Albumosen solche die Biuretreaction gebende, aus dem Eiweiss durch Verdauung entstehende Substanzen, welche durch Ammonsulfat fällbar sind, während die Peptone nicht durch Ammonsulfat ausgesalzen werden. Nach Kühne hat, damit eine vollständige Abscheidung der Albumosen bewirkt werde, die Ausfällung durch Ammonsulfat in der Siedehitze bei neutraler, alkalischer und saurer Reaction zu geschehen. Die Peptonpräparate, welche ich mit Hülfe der weiter unten beschriebenen Eisenfällung aus solchen, nach der Vorschrift Kühne's von Albumosen befreiten Roh-Peptonlösungen erhielt, enthielten jedoch nachweisbare Mengen von Albumosen[2]). Die Präparate lösten sich zwar glatt in gesättigter Ammonsulfatlösung, auch konnte nach Sättigen ihrer Lösungen bei neutraler, saurer und alkalischer Reaction keine Ausscheidung von Albumosen beobachtet werden, es trat jedoch eine solche in Gestalt einer Trübung ein, wenn concentrirte Schwefelsäure, bezw. eine Mischung derselben mit gesättigter Ammonsulfatlösung hinzugegeben wurde. Das Gleiche gilt für das bei der Pepsinverdauung entstehende Amphopepton. Die Ursache hiervon ist eine doppelte.

[1]) Arch. für Anat. und Physiologie, physiol. Abthlg. 1894, 401.

[2]) Hierin liegt der Grund für früher (Zeitschr. für physiol. Chem. 27, 335) erhaltene unreine Producte.

Erstens gelingt es nicht, durch Sättigung mit Ammonsulfat in der Siedehitze bei neutraler, alkalischer und saurer Reaction die letzten Reste der Albumosen zu fällen. Zweitens entsteht aus dem Antipepton (ebenso wie aus dem Amphopepton) schon beim Eindampfen auf dem Wasserbade etwas Albumose.

Zur vollständigen Ausscheidung der Albumosen ist erforderlich, nicht nur grosse Mengen gesättigter Lösung von Ammonsulfat zu verwenden, sondern auch beträchtliche Mengen concentrirter Schwefelsäure. Man setzt so lange gesättigte Lösung von Ammonsulfat und concentrirte Schwefelsäure hinzu, bis selbst nach mehrstündigem Stehen keine Trübung mehr erfolgt. Das Filtrat von der Albumoseausscheidung ist dann farblos und lässt nur in sehr dicken Schichten einen Stich in's Weingelbe erkennen. Das Filtrat wird durch gasförmiges Ammoniak oder mit Ammonsulfat gesättigtes, wässriges Ammoniak neutralisirt und mit concentrirter Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaction versetzt. Durch Zusatz einer Auflösung von Ferriammoniakalaun in gesättigter Ammonsulfatlösung wird ein voluminöser Eisenniederschlag (Eisenniederschlag I) gefällt. Dieser Niederschlag wird abgesaugt, sorgfältigst mit gesättigter Ammonsulfatlösung gewaschen, mit Ammonsulfat verrieben, wieder abgesaugt und mit Ammonsulfatlösung ausgewaschen. Darauf wird er in Wasser verrührt und nach Zusatz von Ammoniak unter fortwährendem Umrühren bei einer Temperatur unterhalb 40° digerirt. Das Filtrat wird mit Schwefelsäure angesäuert und mit Ammonsulfat vollends gesättigt. Der Eisenniederschlag I enthält, wenn vorher nicht die letzten Reste der Albumosen gefällt waren, diese Albumosen neben Pepton, während das Filtrat vom Eisenniederschlage I völlig albumosefrei ist. Da jetzt in der durch Zersetzung des Eisenniederschlages erhaltenen Lösung diese Albumosereste leicht vollständig durch Ammonsulfat zu entfernen sind, empfiehlt es sich, in der ursprünglichen Lösung die letzten Reste von Albumosen nicht auszufällen, um nicht zu grosse Mengen gesättigte Ammonsulfatlösung zu brauchen, sondern sie erst aus der durch Zersetzung des Eisenniederschlages I erhaltenen Lösung zu entfernen. Ich sättige jetzt überhaupt nur noch bei gewöhnlicher Temperatur mit Ammonsulfat und vermeide bei der ganzen Darstellung des Peptons Temperaturen über 40°. Aus der durch Zersetzung des Eisenniederschlages I erhaltenen Lösung lassen sich die Albumosereste auch bei gewöhnlicher Temperatur durch Ammonsulfat und Schwefelsäure unter andauerndem Rühren vollständig entfernen. Die Verdauungsgemische scheinen Substanzen zu enthalten, welche der Ausfällung der Albumosen durch Ammonsulfat hinderlich sind. Sind diese entfernt, gelingt die Abscheidung der Albumosen leicht.

Die albumosefreie, mit Ammonsulfat gesättigte Lösung, die durch Zersetzung des Eisenniederschlages I gewonnen ist, wird bei stark saurer Reaction mit einer Lösung von Eisenammoniakalaun in gesättigter Ammonsulfatlösung versetzt, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Der Niederschlag wird abgesaugt und sorgfältigst wie oben beschrieben mit Ammonsulfat ausgewaschen.

Das Filtrat von dem Eisenniederschlage I wird unter kräftigem Umrühren mit gepulvertem Eisenammoniakalaun unter vorsichtigem Zusatz concentrirten Ammoniaks vermischt, jedoch so, dass die Reaction stets sauer bleibt. Der entstehende voluminöse Eisenniederschlag II muss eine hellbraune Farbe besitzen. Der Eisenniederschlag wird abgesaugt und sorgfältigst mit gesättigter Ammonsulfatlösung ausgewaschen, mit Ammonsulfatlösung verrieben und wieder abgesaugt und gewaschen. Am besten wird er mit Ammoniak zersetzt und aus dem Filtrate nach Sättigen mit Ammonsulfat wieder durch ammonsulfatgesättigte Lösung von Ferriammoniakalaun gefällt, abgesaugt und gewaschen.

Der Eisenniederschlag II wird in Wasser verrührt und unter Zusatz von etwas Schwefelsäure gelöst. In diese Lösung wird eine bei 40° gesättigte Lösung von Aetzbaryt bis zum kleinen Ueberschusse eingetragen, das Filtrat vom Baryt- und Eisen-Niederschlage wird durch Kohlensäure vom Baryt befreit und das Filtrat vom Baryumcarbonat im Vacuum eingedampft. Der fast farblose Rückstand reagirt stark sauer, besteht aber noch zum Theil aus dem Ammonsalz des Peptons. Er wird in verdünnter Essigsäure zum dünnen Syrup gelöst, dieser wird mit Alkohol so lange, bis die zunächst entstehende Trübung noch verschwindet, vermischt und in absoluten Alkohol unter kräftigem Rühren eingetragen. Das ausgeschiedene Pepton wird abgesaugt, mit Alkohol und Aether gewaschen und über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet. Es ist ein schneeweisses, nicht zerfliessliches Pulver, das intensiv sauer reagirt, nicht bitter, sondern angenehm sauer schmeckt. Es ist frei von Essigsäure, wie der negative Ausfall der Kakodylreaction ergiebt. Auch ohne Anwendung von Essigsäure erhält man die freie Säure, wenn man das Pepton auf 80° erhitzt. Während es beim Eindampfen auf dem Wasserbade zum Theil in Albumose übergeht, bilden sich beim Erhitzen der Substanz im Trockenschrank auf 80° bis zur Gewichtsconstanz kaum nachweisbare Spuren von Albumose. Bei sorgfältigem Arbeiten und Verwendung reinen Barytes erhält man völlig aschefreies Pepton. Es enthält keine quantitativ bestimmbaren Mengen Schwefels, wenn auch die Schwefel-Trockenprobe, bei der, wie ich gezeigt habe[1]), noch 0.0000005 g Schwefel erkannt werden, positiv ausfällt. Keines der

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 27, 347.

dargestellten Präparate gab die Millon'sche Reaction, sondern nur eine Braunfärbung. Alle Präparate gaben intensiv rothe Biuretreaction.

Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen führten zu der Formel einer einbasischen Säure $C_{10}N_3H_{17}O_5$. Diese Formel unterscheidet sich von der von mir für die Fleischsäure aufgestellten $C_{10}N_3H_{15}O_5$ nur durch den Mehrgehalt von 2 Atomen Wasserstoff. Es ist möglich, dass dieser Unterschied thatsächlich besteht, es liegt jedoch näher, auch für die Fleischsäure die Formel $C_{10}N_3H_{17}O_5$ anzunehmen, da die von mir[1]) für die Fleischsäure veröffentlichten Analysenwerthe von den 6 Kohlenstoff-, 5 Stickstoff- und 5 Wasserstoff-Bestimmungen verschiedener Präparate auch auf die Formel $C_{10}N_3H_{17}O_5$ stimmen. Im Folgenden stelle ich die Mittelwerthe dieser Analysen mit den berechneten zusammen:

	Ber. für $C_{10}N_3H_{15}O_5$.	Gef. für Fleischsäure.	Ber. für $C_{10}N_3H_{17}O_5$.
C	46.69 pCt.	46.63 pCt.	46.33 pCt.
H	5.84 »	6.24 »	6.56 »
N	16.33 »	16.15 »	16.21 »

Weitere Untersuchungen werden zwischen der Formel $C_{10}N_3H_{17}O_5$ und $C_{10}N_3H_{15}O_5$ zu entscheiden haben.

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung des Antipeptons diente theils ausgewaschenes Blutfibrin, theils Witte's Pepton. Hierbei wurde ein sehr wirksames Trypsin von G. Grübler in Dresden benutzt. Die Verdauung dauerte drei bis neun Wochen bei Körpertemperatur im Thermostaten.

	Gefundene Procente					Berechnete Procente für $C_{10}N_3H_{17}O_5$
	Präp. I	Präp. II	Präp. III	Präp. IV	Präp. V	
C	46.39	46.84	46.64	46.46	46.35	46.33
H	6.72	6.93	6.59	6.60	6.52	6.56
N	16.36	16.32	16.45	16.51	15.84	16.21

Die Präparate I, II und V waren durch Verdauung von Fibrin, die Präparate III und IV durch die von Witte's Pepton gewonnen. Präparat II war aus dem alkoholischen Filtrate des Präparates I durch Eindampfen desselben im Vacuum und Fällen mit Alkohol dargestellt. Präparat IV wurde durch Lösen des Präparates III in Wasser und Fällen durch Alkohol erhalten.

Die Bestimmung des Molekulargewichtes durch die Ermittelung der Gefrierpunktserniedrigung in wässriger Lösung nach Beckmann ergab (Präparat IV) 286, bezw. 298. Berechnet ist 259.

[1]) Archiv f. Anatomie und Physiol. Physiol. Abthlg. 1894, 407.

Aus der Säure wurden das Zink- und Baryum-Salz durch kurzes Kochen mit Zinkoxyd, bezw. frisch gefälltem Baryumcarbonat hergestellt. Das eingeengte Filtrat wurde in Alkohol gefällt, die schneeweissen, lockeren Pulver über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet.

Zinksalz aus Präp. II: Zn 11.33.
» » » III: » 11.67.
$(C_{10}N_3H_{16}O_5)_2Zn$. Ber. » 11.18.
Baryumsalz aus Präp. IV: Ba 21.05.
$(C_{10}N_3H_{16}O_5)_2Ba$. Ber. Ba 20.98.

Die freie Säure hält, namentlich wenn sie aus concentrirten Lösungen gefällt ist, ausserordentlich hartnäckig Alkohol zurück. Es ist nichts Seltenes, dass ein Präparat im Exsiccator über concentrirter Schwefelsäure über Nacht sein Gewicht nicht controllirbar verändert und noch 10 pCt. und mehr Alkohol enthält.

Aus dem Eisenniederschlage I (S. 2854) erhält man eine zweite Säure, die sich von der ersten durch einen Mehrgehalt von CH_2 unterscheidet.

Wird der wie oben geschilderte, umgefällte Eisenniederschlag I, der jetzt vollständig frei von Albumoseverbindungen ist, mit Ammoniak zersetzt, und das Filtrat durch Barythydrat von der Schwefelsäure befreit, so erhält man nach Eindampfen im Vacuum, Lösen des Rückstandes in verdünnter Essigsäure und Fällen mit Alkohol eine einbasische Säure von der Zusammensetzung $C_{11}H_{19}N_3O_5$. Da der die Säure $C_{10}H_{17}N_3O_5$ enthaltende Niederschlag bei Gegenwart von Schwefelsäure viel leichter löslich ist, als der die Säure $C_{11}H_{19}N_3O_5$ enthaltende Niederschlag, so fällt die Säure $C_{10}H_{17}N_3O_5$ im Eisenniederschlage I nur in geringem Grade aus; durch das Umfällen des Eisenniederschlages wird dieser jedoch frei von jener Säure erhalten, denn bei verschiedenen Darstellungen wurde dieselbe Zusammensetzung für die Säure gefunden, und diese Zusammensetzung bleibt auch beim Umfällen der Säure constant. Genauere Angaben über die Löslichkeit der beiden Eisenniederschläge werde ich in der ausführlichen Mittheilung machen.

Die Säure $C_{11}H_{19}N_3O_5$ ist, durch Alkohol gefällt, ebenfalls ein lockeres, schneeweisses, nicht zerfliessliches Pulver, das nur mit der Trockenprobe nachweisbare Spuren von Schwefel enthält. Keines der dargestellten Präparate gab die Millon'sche Reaction, sondern nur eine Braunfärbung. Alle Präparate gaben intensive Biuretreaction. Die Säure bildet ebenfalls beim Eindampfen ihrer Lösungen auf dem Wasserbade Albumose und zwar scheinbar leichter als die Säure $C_{10}H_{17}N_3O_5$.

	Gefundene Procente				Berechnete Procente für $C_{11}N_3H_{19}O_5$
	Präp. I	Präp. II	Präp. III	Präp. IV	
C	48.31	47.91	48.69	48.33; 48.53	48.35
H	7.11	6.93	7.08	6.90; 6.56	6.97
N	15.33	15.38	14.93	15.75; 15.71	15.38

Präparat I, II, IV waren durch Verdauung von Witte's Pepton, Präparat III durch Verdauung von Fibrin gewonnen. Präparat II ist das umgefällte Präparat I.

Die Bestimmung des Molekulargewichts durch Ermittelung der Gefrierpunktserniedrigung nach Beckmann ergab für Präparat II das Molekulargewicht von 259, bezw. 262; für Präparat III 284, bezw. 307. Berechnet ist 273.

Durch kurzes Kochen mit Zinkoxyd und frisch gefälltem Baryumcarbonat wurden Zink- und Baryum-Salz erhalten.

Zinksalz aus Präp. IV: Zn 10.47.
$(C_{11}N_3H_{18}O_5)_2Zn$. Ber. Zn 10.73.
Baryumsalz aus Präp. IV: Ba 20.12.
» » » III: » 19.95.
$(C_{11}N_3H_{18}O_5)_2Ba$. Ber. Ba 20.12.

Weil die beiden Säuren $C_{10}N_3H_{17}O_5$ und $C_{11}N_3H_{19}N_5$ regelmässig von constanter Zusammensetzung erhalten werden und weil sie auch nach dem Umfällen, bezw. fractionirten Fällen die constante Zusammensetzung besitzen, sind sie als Individuen anzusehen. Es fragt sich, in wie weit bietet die Eisenfällung in ammonsulfatgesättigter Lösung Sicherheit, dass nicht andere bei der tryptischen Verdauung entstehende Producte mitgefällt werden? In erster Linie handelt es sich um die auch bei der Spaltung mit Salzsäure aus dem Eiweiss entstehenden Basen und Amidosäuren.

Eine Verunreinigung der nach der angegebenen Methode dargestellten Peptone durch die durch Phosphorwolframsäure fällbaren Basen ist schon deshalb ausgeschlossen, weil die Peptone in verdünnter Lösung überhaupt nicht durch Phosphorwolframsäure fällbar sind und weil sich die in stärkeren Lösungen durch Phosphorwolframsäure-Schwefelsäure erhaltenen Niederschläge im Ueberschusse des Fällungsmittels leicht auflösen. Ferner werden die Amidosäuren: Glykocoll, Alanin, Leucin, Asparaginsäure und Glutaminsäure in ammonsulfatgesättigter Lösung nicht durch Ferriammoniakalaun gefällt. Ich habe schliesslich Versuche mit allen bei der Zersetzung des Eiweisses durch Salzsäure entstehenden Producten in der Weise angestellt, dass nach möglichster Verjagung der Salzsäure auf

dem Wasserbade der die Zersetzungsproducte enthaltende Syrup in Wasser gelöst, mit Ammoniak neutralisirt und nach Sättigen mit Ammonsulfat in der für die Abscheidung des Peptons beschriebenen Weise mit Ferriammoniakalaun behandelt wurde. Hierbei wurden mehrere Versuche mit kleineren Mengen Eiweiss, mehrere mit je 500 g angestellt. Es entstanden nicht sofort, wie bei den Peptonlösungen, Ausscheidungen, aber nach einiger Zeit bildeten sich Trübungen und Niederschläge, deren Menge im Verhältniss zu dem verwendeten Eiweiss gering war.

Die Bemühungen, aus ihnen nach dem für die Peptonniederschläge geschilderten Verfahren Substanzen zu gewinnen, lieferten nur sehr geringe, beim Eindampfen der barytfrei gemachten Lösungen hinterbleibende Rückstände. Durch Ausspülen der Abdampfschalen mit wenig Wasser und Eingiessen der Flüssigkeit in Alkohol liessen sich keine Niederschläge erzielen.

Die Säuren $C_{10}N_3H_{17}O_5$ und $C_{11}N_3H_{19}O_5$, von denen die Erstere bei meinen Versuchen in bei weiten grösseren Mengen als die Zweite entstand, möchte ich vorläufig als α- und β-Antipepton unterscheiden. α-Antipepton ist also eine einbasische Säure von der Formel: $C_{10}N_3H_{17}O_5$, β-Antipepton eine einbasische Säure von der Formel: $C_{11}N_3H_{19}O_5$.

Das hier Mitgetheilte dürfte den durch die Publicationen Kutscher's verbreiteten Irrthum, das Antipepton sei im Wesentlichen ein Gemenge von Basen und Amidosäuren, endgültig beseitigen.

Hrn. E. Singewald danke ich für seine Unterstützung durch Ausführung von Elementaranalysen.

---

464. Richard Möhlau und Ernst Kegel: Ueber die Condensation von Benzhydrolen mit Paraoxyazokörpern, ein Beitrag zur Frage der Constitution der Paraoxyazoverbindungen.

[Mittheilung aus dem Laboratorium für Farbenchemie und Färbereitechnik der Technischen Hochschule zu Dresden.]

(Eingegangen am 3. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

Die Constitution der Oxyazokörper ist bis in die neueste Zeit Gegenstand der Erörterung und experimentellen Prüfung gewesen.

Ihre Bildung aus Diazosalzen und Phenolen und die Thatsache, dass die aus ihnen mit Alkali und Halogenalkylen entstehenden Aether Sauerstoffäther sind, haben ihre Auffassung als hydroxylirte Azokörper begünstigt.

Pfaff's und Liebermann's Beobachtung[1]) des verschiedenen Verhaltens der Azoderivate des α- und β-Naphtols gegenüber Alkalien, vor Allem aber Zincke's wichtige Synthese[2]) des Benzol-azo-α-naphtols aus α-Naphtochinon und Phenylhydrazin liessen den Gedanken aufkommen, die Oxyazokörper seien möglicherweise Chinonhydrazone. Diese Anschauung wurde von H. Goldschmidt erst[3]) zwar nur für die Ortho-, dann[4]) aber auch für die Para-Verbindungen vertreten, während Jacobson[5]), Meldola[6]), Noelting[7]) und v. Kostanecki[8]) an der alten Formel festhielten.

Veranlasst durch den Nachweis der Verschiedenheit des durch Condensation von β-Benzoylphenylhydrazin mit Chinon erhaltenen Chinonbenzoylphenylhydrazons von dem benzoylirten p-Oxyazobenzol sprach Mc. Pherson[9]) die Meinung aus, die Paraoxyazokörper seien Phenole, die Orthoderivate aber Hydrazone. Zu demselben Resultat gelangte Auwers[10]) auf Grund von Ergebnissen einer kryoskopischen Untersuchung der Oxyazokörper.

Aus der Existenz der von Hewitt und Pope[11]) zuerst dargestellten Hydrate von Paraoxyazobenzolen und dem verschiedenen elektrochemischen Verhalten von Paraoxyazokörpern und deren Alkalisalzen zog in neuerer Zeit Hantzsch[12]) den Schluss, dass alle sogen. Oxyazokörper der Ortho- und der Para-Reihe »Pseudosäuren« und im freien Zustande Hydrazone sind, während die von ihnen ableitbaren Salze echte Oxyazobenzolsalze darstellen. Die Richtigkeit von Hantzsch's Ansicht ist von Auwers[13]) in einer kürzlich erschienenen Mittheilung bestritten worden. Nach seiner Meinung sprechen die chemischen und von ihm gefundenen physikalisch-chemischen Thatsachen vielmehr zu Gunsten der Auffassung, dass im freien Zustande die Orthooxyazokörper Chinonhydrazone, die Paraverbindungen aber echte Phenole sind.

[1]) Diese Berichte 16, 2858.
[2]) Zincke u. Bindewald, diese Berichte 17, 3026.
[3]) Goldschmidt u. Rosell, diese Berichte 23, 487.
[4]) Goldschmidt u. Brubacher, diese Berichte 24, 2300; Goldschmidt u. Pollack, diese Berichte 25, 1324.
[5]) Diese Berichte 21, 414; 22, 3232.
[6]) Journ. Chem. Soc. 53, 460; 55, 603; 59, 710; 63, 923; 65, 834.
[7]) Diese Berichte 24, 1592. [8]) Diese Berichte 24, 3976.
[9]) Diese Berichte 28, 2414.
[10]) Diese Berichte 29, 2361; Zeitschr. für physik. Chem. 21, 337.
[11]) Diese Berichte 28, 799.
[12]) Diese Berichte 32, 590. Farmer u. Hantzsch, diese Berichte 32, 3089.
[13]) Diese Berichte 33, 1302.

Allgemein wird wohl als zutreffend anerkannt, dass die Metallsalze der sogen. Azokörper auf den Oxyazotypus bezogen werden müssen.

Ebenso wenig dürfte bezweifelt werden, dass die von Zincke[1]), Jacobson und Hewitt[2]) und neuerdings von Farmer und Hantzsch[3]) beobachteten mineralsauren Salze dem Chinonhydrazontypus entsprechen.

Fraglich ist, ob wir berechtigt sind, sämmtliche Oxyazokörper in freiem Zustande als Chinonhydrazone anzusehen, oder ob wir diese Ansicht auf die Orthoverbindungen beschränken und ob wir die Paraverbindungen als wahre Phenole auffassen müssen.

Nachdem in früheren Mittheilungen[4]) gezeigt wurde, dass sich Benzhydrole mit Parachinonen und parachinoïden Verbindungen unter Wasserbildung vereinigen, schien diese für Parachinonkörper charakteristische Reaction, falls sie, auf Paraoxyazokörper angewendet, in gleichem Sinne verlief, geeignet zu sein, über deren Constitution Aufschluss zu geben.

Der Versuch hat dahin entschieden, dass die Paraoxyazokörper ein Kernwasserstoffatom durch den Rest eines Benzhydrols ersetzen lassen.

Aus Benzol-azo-α naphtol und Tetramethyldiamidobenzhydrol entsteht beispielsweise die Verbindung $C_{33}H_{32}N_4O$ oder

I. $C_6H_5.N:N.C_{10}H_5{<}^{OH}_{CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2}$.

structurisomer mit

II. $C_6H_5.NH.N:C_{10}H_5{<}^{O}_{CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2}$.

Die gleichfalls möglichen Formeln

III. $C_6H_5.N:N.C_{10}H_6.O.CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$ und

IV. $C_6H_5.N{<}^{N:C_{10}H_6:O}_{CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2}$

kommen nicht in Betracht, weil die Verbindung ein durch Säurereste vertretbares Wasserstoffatom enthält und bei der Reduction das Amidonaphtolderivat

$$H_2N{>}^{HO}C_{10}H_5.CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$$

liefert.

---

[1]) Diese Berichte 17, 3028.

[2]) Hewitt u. Pope, diese Berichte 30, 1624. Hewitt, Moore u. Pitt, diese Berichte 31, 2114.

[3]) Diese Berichte 32, 3097.

[4]) R. Möhlau, diese Berichte 31, 2351. R. Möhlau u. V. Klopfer, diese Berichte 32, 2146.

Zur Entscheidung zwischen den Formeln I und II hat die reducirende Spaltung des Acetylderivates geführt. Als einzige Producte wurden Acetanilid und obiges Amidonaphtolderivat gefunden.

Somit ist dem Acetat die Formel

$$C_6H_5.N(CO.CH_3).N:C_{10}H_5<^{O}_{CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2},$$

und der in Rede stehenden Verbindung die Formel II zu ertheilen, nach welcher sie als das Phenylhydrazon des α-Naphtochinontetramethyldiamidodiphenylmethans erscheint.

Die Berechtigung dieser Auffassung konnte durch den Versuch bestätigt werden.

Die Verbindung entsteht auch durch Condensation von α-Naphtochinontetramethyldiamidodiphenylmethan mit Phenylhydrazin:

$$C_6H_5.NH.NH_2 + O:C_{10}H_5<^{O}_{CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2}$$

$$= C_6H_5.NH.N:C_{10}H_5<^{O}_{CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2} + H_2O,$$

conform der Bildung des α-Naphtochinonphenylhydrazons (= Benzolazo-α-naphtol) aus α-Naphtochinon und Phenylhydrazin.

Eine weitere Stütze erhält diese Formel durch die Zusammensetzung des Chlorhydrates, $C_{33}H_{32}N_4O.3HCl$. Das dritte Säuremolekül ist offenbar an den Imidstickstoff angelagert.

Was die Bildung der Condensationsproducte aus Paraoxyazokörpern und Benzhydrolen anbetrifft, so erfolgt diese ziemlich glatt, theilweise schon bei gewöhnlicher Temperatur, bei Anwendung des Michler'schen Tetramethyldiamidobenzhydrols in absolut alkoholischer Lösung. Diphenylcarbinol reagirt bei Weitem träger nur in eissessigsaurer Lösung und bei höherer Temperatur.

Die neuen Verbindungen haben keine phenolischen Eigenschaften mehr und sind zweifellos Chinonhydrazone.

Berechtigt diese Thatsache zu der Schlussfolgerung, dass die ihnen zu Grunde liegenden Paraoxyazokörper analog constituirt sind? Oder werden die Paraoxyazokörper durch die bei der Umsetzung verwendeten Lösungsmittel (Alkohol, Eisessig) oder das sich bildende Wasser erst zu Chinonhydrazonen isomerisirt, um sich in dieser Form dann mit Benzhydrolen zu condensiren?

Zunächst sei noch constatirt, dass unzweifelhafte Oxyazoderivate, wie $C_6H_5.N:N.C_6H_4.OCH_3$, mit Benzhydrolen nicht reagiren.

Das Eingehen der Hydrolreaction als einer Reaction parachinoïder Verbindungen setzt somit voraus, dass der betreffende Paraoxyazokörper entweder ein Chinonhydrazon sei oder sich zu einem solchen isomerisiren lasse.

Die Annahme nun, dass die Paraoxyazokörper erst nach erfolgter Isomerisirung zu Chinonhydrazonen mit Benzhydrolen in Wechsel-

wirkung treten, ist uns deshalb wenig wahrscheinlich, weil die Isomerisirung erklärende Zwischenglieder von der Form

$$C_6H_5.NH.N:C_6H_4<\begin{matrix}OH\\OC_2H_5\end{matrix}$$

und

$$C_6H_5.NH.N:C_6H_4:(O.CO.CH_3)_2,$$

bisher nie beobachtet wurden und die sogen. abnormen Hydrate[1]) durch Einwirkung von Wasser auf Paraoxyazokörper nicht erhältlich sind.

Wir glauben daher zu dem Schluss berechtigt zu sein, dass die Paraoxyazokörper im freien Zustande Chinonhydrazone sind.

Experimenteller Theil.

1. Condensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Benzol-azo-α-naphtol:

α-Naphtochinonphenylhydrazontetramethyldiamidodiphenylmethan,

$$C_6H_5.NH.N:C_{10}H_5<\begin{matrix}O\\CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2\end{matrix}.$$

Eine concentrirte, absolut-alkoholische Lösung von 24.8 g (1 Mol.) nach Witt'schem Verfahren[2]) bereiteten Benzol-azo-α-naphtols und 27 g (1 Mol.) Michler'schen Hydrols scheidet schon bei gewöhnlicher Temperatur nach ungefähr 12 Stunden einen Theil des Condensationsproductes ab. Weit rascher und vollständiger erfolgt die Vereinigung beim Kochen auf dem Wasserbade am Rückflusskühler. Sehr bald beginnt die Abscheidung feiner, rother Nädelchen. Nach zweistündigem Sieden lässt man erkalten, saugt die Mutterlauge scharf ab, wäscht mit Alkohol aus und krystallisirt aus absolutem Alkohol um. So erhält man 46 g der Substanz in Form hellrother, metallisch glänzender Nadeln, während die Theorie 50 g verlangt. Die Ausbeute ist also sehr befriedigend.

Der Körper entsteht nach der Gleichung

$$C_6H_5.NH.N:C_{10}H_6:O + HO.CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2 = C_{33}H_{32}N_4O + H_2O.$$

0.5798 g Sbst.: 1.6827 g CO_2, 0.3465 g H_2O. — 0.3492 g Sbst.: 34.1 ccm N (14°, 750 mm).

$C_{33}H_{32}ON_4$.	Ber.	C 79.12,	H 6.46, N 11.22.
	Gef.	» 79.10,	» 6.62, » 11.34.

[1]) Farmer u. Hantzsch, diese Berichte 32, 3090. Hewitt u. Pope, diese Berichte 28, 709.

[2]) Diese Berichte 30, 2657.

Er schmilzt bei 200.5°. In Aether, Essigester, Benzol und Eisessig löst er sich leicht mit gelbrother Farbe, sehr leicht in Pyridin, ziemlich schwer in Alkohol, nicht in Wasser. In wässrigen Alkalien ist er unlöslich, dagegen leicht löslich in alkoholischen Alkalien. Zusatz von Alkalilauge zu seinen Lösungen in Alkohol, Aceton und Pyridin wandelt die Farbe von Gelbroth in Purpurroth um. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn mit blauvioletter Farbe, concentrirte Salzsäure ebenfalls leicht mit rothvioletter Farbe. In verdünnten Säuren löst er sich etwas schwerer als in concentrirten.

Das Chlorhydrat, $C_{33}H_{32}N_4O.3HCl$, durch Lösen der Base in concentrirter Salzsäure dargestellt, scheidet sich auf vorsichtigen Zusatz von Wasser in haarfeinen, rothen Nadeln aus, welche im exsiccatortrocknen Zustande grünen Oberflächenglanz besitzen. In Alkohol und Wasser löst es sich mit ziegelrother Farbe, beim Kochen der wässrigen Lösung dissociirt es unter Abscheidung der Base.

Zur Bestimmung des Chlorgehaltes wurde es mit Normalnatronlauge erwärmt und deren Ueberschuss mit Normalschwefelsäure zurücktitrirt.

0.4596 g Sbst.: 10 ccm *n*.-Natronlauge und 7.7 ccm *n*.-Schwefelsäure.

$C_{33}H_{35}ON_4Cl_3$. Ber. Cl 17.44. Gef. Cl 17.70.

Das Pikrat. $C_{33}H_{32}N_4O.2\,C_6H_2(NO_2)_3OH$, krystallisirt aus der heissen, concentrirten, mit Pikrinsäurelösung versetzten Lösung der Base in Eisessig in tief rothen, concentrisch gruppirten Nadeln, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. Es schmilzt unter vorgängiger Dunkelung bei 201°.

0.2962 g Sbst.: 0.6149 g CO_2, 0.1145 g H_2O. — 0.2357 g Sbst.: 30.5 ccm N (20.3°, 758 mm).

$C_{45}H_{38}O_{15}N_7$. Ber. C 56.32, H 4.00, N 14.64.
Gef. » 56.22, » 4.29, » 14.74.

Acetylderivat. Durch Essigsäureanhydrid lässt sich in die Base eine Acetylgruppe einführen. 15 g derselben wurden mit 40 g Essigsäureanhydrid einige Zeit zum Sieden erhitzt. Die rothe Lösungsfarbe schlägt bald in Gelbbraun um und erhält dann einen Stich in's Grüne. Das nach Zersetzung des Essigsäureanhydrids mit Wasser an der Gefässwandung als Harz abgeschiedene Product wurde in Eisessig aufgenommen und durch Verdünnen der Lösung mit Wasser und Zugabe von Natriumcarbonatlösung in gelben Flocken wieder ausgefällt. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol stellt es in einer Ausbeute von 15.5 g ein dunkelgelbes, aus mikroskopisch kleinen Prismen bestehendes Pulver dar.

0.3905 g Sbst.: 1.108 g CO_2, 0.2243 g H_2O. — 0.2556 g Sbst.: 21.7 ccm N (12°, 750 mm).

$C_{35}H_{34}O_2N_4$. Ber. C 77.42, H 6.33, N 10.35.
Gef. » 77.36, » 6.38, » 9.94.

Der Acetylkörper löst sich leicht in Pyridin, etwas schwerer in Aether, Benzol, Aceton, Essigester und Eisessig, ziemlich schwer in Alkohol mit dunkelgelber Farbe.

Er ist eine ausgesprochene Base, denn er löst sich, und zwar mit derselben Farbe, in verdünnten Mineralsäuren. Seine Lösung in concentrirter Salzsäure ist roth, in concentrirter Schwefelsäure blauviolet. In Alkalien ist er unlöslich. Beim Erhitzen zersetzt er sich bei 123°, ohne vorher zu schmelzen.

Seine Constitution wird durch die Formel:

$$C_6H_4.N(CO.CH_3).N:C_{10}H_5{<}^{O}_{CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2}$$

ausgedrückt, denn er liefert bei vorsichtiger Reduction als Spaltungsproducte ausschliesslich Acetanilid und *p*-Amidonaphtoltetramethyldiamidodiphenylmethan.

Reduction des Acetyl-α-naphtochinonphenylhydrazontetramethyldiamidodiphenylmethans mit Zinkstaub und Essigsäure.

Zum Zwecke der Reduction wurde das Acetat in kaltem Eisessig gelöst und unter Rühren und Vermeidung von Erwärmung so lange Zinkstaub zugegeben, bis die Flüssigkeit fast entfärbt war. Das Filtrat wurde mit verdünnter Salzsäure versetzt und dann mehrfach mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels blieb ein schwach grün gefärbter, krystallinischer Körper zurück, welcher nach dem Umkrystallisiren aus Wasser farblose Blättchen vom Schmp. 112° bildete. Erhitzen mit concentrirter Salzsäure spaltete ihn in Anilin und Essigsäure. Somit lag Acetanilid vor. In der sauren Lösung war kein Anilin aufzufinden. Dieselbe enthielt lediglich *p*-Amidonaphtoltetramethyldiamidodiphenylmethan, $^{HO}_{H_2N}{>}C_{10}H_5.CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$, als zweites Reductionsproduct. Dasselbe wird in analoger Weise, aber besserer Ausbeute, durch Reduction des α-Naphtochinonphenylhydrazontetramethyldiamidodiphenylmethans erhalten. Beim Uebersättigen der sauren Lösung mit Ammoniak scheidet sich die Verbindung in weissen, zuweilen zinkhaltigen Flocken ab, wovon sie durch Digeriren mit Ammoniak befreit wird. Im trocknen Zustande hält sie sich gut, an feuchter Luft nimmt sie durch Oxydation an der Oberfläche eine bläulich-rothe Farbe an. Daher gelingt es auch nicht, sie in der Form farbloser Prismen, in der sie aus Essigester krystallisirt, zu isoliren.

Die Analyse wurde deshalb mit der frisch gefällten, mit Ammoniak gereinigten und im Exsiccator getrockneten Substanz ausgeführt.

0.1759 g Sbst.: 0.5073 g CO_2, 0.1154 g H_2O. — 0.331 g Sbst.: 29.4 ccm N (14.5°, 766 mm).

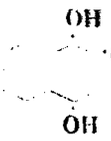
$C_{27}H_{29}ON_3$. Ber. C 78.75, H 7.12, N 10.24.
Gef. » 78.65, » 7.35, » 10.51.

Sie schmilzt unscharf bei 109—110° und löst sich leicht in Benzol, Aether, Alkohol, Essigester und Eisessig. Die Lösungen färben sich durch Oxydation gelbroth, die Eisessiglösung wird bläulich. In Wasser und Alkalien ist sie unlöslich, in verdünnten und concentrirten Mineralsäuren dagegen leicht löslich.

Ein charakteristisches Verhalten zeigt sie gegenüber warmer concentrirter Salzsäure. Unter deren Einfluss tauscht sie die Amidogruppe gegen Hydroxyl aus und geht in das auf anderem Wege[1]) schon gewonnene, aber nicht näher beschriebene

α-Hydronaphtochinontetramethyldiamidodiphenylmethan,
$(HO)_2C_{10}H_5.CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$,

oder



über.

Wird die Lösung der Amidonaphtolbase in Salzsäure (1 : 1) kurze Zeit gekocht, so scheidet sich beim Erkalten das salzsaure Salz obiger Verbindung in farblosen Krystallen ab. Die Mutterlauge enthält Salmiak. Aus der wässrigen Lösung des Chlorhydrats fällt Natriumacetat die Hydrobase in weissen Flocken. Da sie wegen ihrer Empfindlichkeit gegenüber oxydirenden Einflüssen nicht durch Krystallisation gereinigt werden konnte, so wurde sie sorgfältig ausgewaschen und nach dem Trocknen im Exsiccator in diesem Zustande analysirt.

0.432 g Sbst.: 1.2412 g CO_2, 0.2792 g H_2O. — 0.2244 g Sbst: 13.4 ccm N (20°, 761 mm).

$C_{27}H_{28}O_2N_2$. Ber. C 78.57, H 6.89, N 6.81.
Gef. » 78.36, » 7.18, » 6.84.

In Alkohol, Aether, Benzol, Essigester ist sie leicht löslich, die Lösungen färben sich aber durch Oxydation schnell roth. In Ammoniak ist sie unlöslich; frisch gefällt löst sie sich leicht in verdünnten Alkalien. Die alkalischen Lösungen werden rasch oxydirt. Mit Mineralsäuren bildet sie wasserlösliche Salze. Von diesen ist das

Chlorhydrat, $C_{27}H_{28}N_2O_2.2HCl$, in Gegenwart überschüssiger Salzsäure schwer löslich und krystallisirt daher aus heisser, wässriger

[1]) Diese Berichte 32, 2151.

Lösung auf Zusatz von concentrirter Salzsäure aus. Es bildet asbestglänzende Krystalle von Tetraëderform.

Sehr bequem lässt es sich aus α-Naphtochinonphenylhydrazontetramethyldiamidodiphenylmethan herstellen, indem man dessen heisse Lösung in überschüssiger, verdünnter Salzsäure mit Zinkstaub reducirt. Beim Erkalten der filtrirten Lösung fällt es fast vollständig aus. Aus 3 g des Ausgangsproductes erhält man leicht 2.4 g des Chlorhydrates in einer Ausbeute von 92 pCt. der Theorie.

0.4699 g Sbst.: 10 ccm *n*.-Natronlauge und 8.05 ccm *n*.-Schwefelsäure.

$C_{27}H_{30}O_2N_2Cl_2$. Ber. Cl 14.62. Gef. Cl 14.71.

Das aus der Hydrobase durch Oxydation entstehende

α-Naphtochinontetramethyldiamidodiphenylmethan,



$$CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2,$$

ist schon durch Condensation von α-Naphtochinon mit Michler'schem Hydrol gewonnen worden[1]). Der Vergleich beider Verbindungen hat deren völlige Identität ergeben.

Die alkoholische, mit Ammoniak versetzte Lösung der Hydrobase färbt sich beim Durchleiten von Luft schnell dunkelroth. Die Oxydation ist vollendet, wenn eine zur Trockne verdampfte Probe sich in concentrirter Salzsäure vollkommen löst, anderenfalls erkennt man das in Tetraëdern krystallisirende Chlorhydrat der Hydrobase.

Aus der bis zur beginnenden Krystallisation eingeengten Lösung scheidet sich das Naphtochinonderivat in fast theoretischer Ausbeute ab. Aus 13 g Hydrobase erhält man 11.5 g. Aus Aether krystallisirt es in dunkelrothen, glänzenden Blättchen, welche bei 132° erweichen und bei 152° glatt schmelzen.

0.1818 g Sbst.: 0.4973 g CO_2, 0.1035 g H_2O. — 0.1921 g Sbst.: 11.7 ccm N (22.4°, 750.5 mm).

Condensation des α-Naphtochinontetramethyldiamidodiphenylmethans mit Phenylhydrazin zu α-Naphtochinonphenylhydrazontetramethyldiamidodiphenylmethan.

Nach dem Vorgang von Zincke und Bindewald[2]) war zu erwarten, dass sich α-Naphtochinontetramethyldiamidodiphenylmethan

---

[1]) Diese Berichte **32**, 2150.

[2]) Diese Berichte **17**, 3026.

mit Phenylhydrazin zu einem Hydrazon vereinigen lassen würde, welches nach der Gleichung

$$C_6H_5.NH.NH_2 + O:C_{10}H_5{<}^{O}_{CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2}$$
$$= C_6H_5.NH.N:C_{10}H_5{<}^{O}_{CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2} + H_2O$$

entstehend, mit dem aus Benzolazo-α-naphtol und Michler'schem Hydrol erhaltenen Körper identisch oder isomer sein musste, je nachdem das eine oder andere Sauerstoffatom des Naphtochinonderivates in Reaction getreten war.

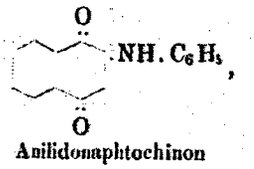
7.7 g (1 Mol.) α-Naphtochinontetramethyldiamidodiphenylmethan wurden in 80 ccm Eisessig gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur mit 2 g (1 Mol.) Phenylhydrazin versetzt. Die sich sofort dunkelroth färbende Lösung wurde etwa 1 Stunde der Ruhe überlassen. Eine mit Salzsäure versetzte Probe zeigte die violette Lösungsfarbe des Chlorhydrates des Condensationsproductes; das Chlorhydrat des Naphtochinonkörpers ist in Lösung hellgelb. Die Eisessiglösung wurde nun erwärmt und das Condensationsproduct durch Zugabe von Wasser krystallinisch abgeschieden und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute beträgt über 60 pCt. der theoretischen. Der in der Mutterlauge noch enthaltene Rest lässt sich durch Ausfällen mit Alkali und Umkrystallisiren rein erhalten.

Die Krystalle stellen hellrothe, metallisch glänzende Nadeln vom Schmp. 200.5° dar. Auch die sonstigen Eigenschaften lassen keinen Zweifel an der Identität des Körpers mit dem Product aus Benzolazo-α-naphtol und Michler'schem Hydrol.

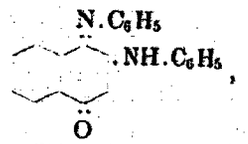
0.2983 g Sbst.: 0.8692 g CO_2, 0.1806 g H_2O. — 0.1717 g Sbst.: 17.6 ccm N (20.3°, 748 mm).

$C_{33}H_{32}ON_4$. Ber. C 79.12, H 6.46, N 11.22.
Gef. » 79.40, » 6.75, » 11.54.

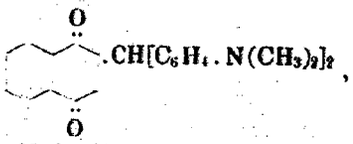
Der Umstand, dass bei dieser Reaction nur ein Product, nämlich lediglich das α-Naphtochinonphenylhydrazontetramethyldiamidodiphenylmethan, nicht auch das Isomere desselben gebildet wird, weist auf den orientirenden Einfluss des Hydrolrestes im Molekül des α-Naphtochinontetramethyldiamidodiphenylmethans hin. Man darf annehmen, dass das zum Hydrolrest benachbart stehende Sauerstoffatom eine grössere Beweglichkeit besitzen wird. Dann aber haben α-Naphtochinontetramethyldiamidodiphenylmethan und sein Phenylhydrazon eine dem Anilido-α-naphtochinon und Anilidonaphtochinonanil analoge Constitution:



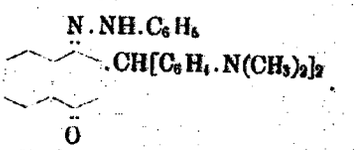
Anilidonaphtochinon



Anilidonaphtochinonanil



α-Naphtochinontetramethyldiamidodiphenylmethan



α-Naphtochinonphenylhydrazontetramethyldiamidodiphenylmethan

Eine Bestätigung dieser Auffassung liefert die Beobachtung, dass das bei der Reduction des Hydrazons neben Anilin gebildete *p*-Amidonaphtoltetramethyldiamidodiphenylmethan nicht in saurer, wohl aber in alkalischer Lösung mit Diazoverbindungen kuppelt.

2. *Condensation von Diphenylcarbinol mit Benzolazo-α-naphtol:*

α-Naphtochinonphenylhydrazondiphenylmethan,



Benzhydrol und Benzolazo-α-naphtol wirken in alkoholischer Lösung selbst bei wochenlangem Erhitzen nicht auf einander ein. Wird der Alkohol durch Eisessig ersetzt, so findet Condensation statt. Diese die Reaction zwischen Benzhydrol und *p*-chinoïden Verbindungen fördernde Wirkung des Eisessigs wurde früher schon in einigen Fällen beobachtet.

18.4 g Diphenylcarbinol (1 Mol.) wurden mit 24.8 g (1 Mol.) Benzolazo-α-naphtol in Eisessig gelöst und auf dem Wasserbade am Luftkühler erhitzt. Nach einigen Tagen schieden sich Krystalle ab, von welchen abfiltrirt wurde. Das Filtrat wurde weiter erhitzt und lieferte nach einigen Tagen eine weitere Menge. Im Ganzen wurden 12 g erhalten, während nach der Theorie 45 g entstehen sollten. Zur Reinigung wurde der Körper in Benzol gelöst, die Verunreinigung durch Zugabe von wenig Petroläther beseitigt und das Filtrat neuerdings mit Petroläther versetzt. So wurde die Verbindung in mikroskopisch kleinen, gelben Tafeln erhalten, welche in derselben Weise nochmals umkrystallisirt wurden.

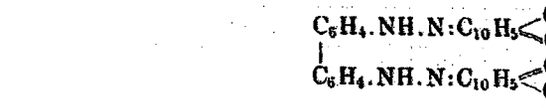
0.1559 g Sbst.: 0.4781 g CO_2, 0.0733 g H_2O. — 0.1823 g Sbst.: 10.4 ccm N (24°, 761 mm).

$C_{29}H_{22}ON_2$. Ber. C 84.00, H 5.36, N 6.78.
Gef. » 83.70, » 5.22, » 6.40.

Beim Erhitzen sintert der Körper und schmilzt unscharf bei 246—250°. In Alkohol und Aether löst er sich schwer, etwas leichter in Essigester und Aceton, ziemlich leicht in Eisessig, am leichtesten in Benzol und Pyridin. Die Lösungen sind von dunkel gelbbrother Farbe. In verdünnten Mineralsäuren löst er sich nicht. Concentrirte Salzsäure löst nur Spuren. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit rothgelber Farbe. Wässrige Alkalien lösen ihn nicht, alkoholische Alkalien lösen ihn mit rother Farbe.

3. Condensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Diphenyldisazo-α-naphtol:

Di-α-naphtochinondiphenyldihydrazontetramethyldiamidodiphenylmethan,



Die vorstehend beschriebene Reaction des Benzolazo-α-naphtols haben wir zunächst noch an einigen anderen Azoderivaten des α-Naphtols studirt. Das

Diphenyldisazo-α-naphtol,

$$HO.C_{10}H_6.N{:}N.C_6H_4.C_6H_4.N{:}N.C_{10}H_6.OH$$

bezw.

$$O{:}C_{10}H_6{:}N.NH.C_6H_4.C_6H_4.NH.N{:}C_{10}H_6{:}O,$$

ist bisher noch nicht beschrieben worden.

Zu seiner Darstellung wurden 9.2 g Benzidin mit 22 g concentrirter Salzsäure in 25 ccm Wasser gelöst. Die von aussen mit Eis gekühlte Lösung wurde mit einer concentrirten Lösung der theoretischen Menge Natriumnitrit diazotirt und die so erhaltene Lösung von Tetrazodiphenylchlorid unter Rühren in eine kalte Lösung von 14.4 g α-Naphtol in 500 ccm Alkohol hineinfiltrirt. Nach 24 Stunden wurden die schwärzlichen Krystalle des Chlorhydrates abgesaugt und zur Gewinnung der freien Verbindung in eine warme wässrige Lösung von überschüssigem Natriumacetat eingerührt. Gewaschen und getrocknet, bildet es ein grünschillerndes Pulver in einer Ausbeute von 22.8 g, entsprechend über 91 pCt. der theoretischen. Zur Analyse wurde es aus Pyridin umkrystallisirt.

0.267 g Sbst.: 0.763 g CO_2, 0.1252 g H_2O. — 0.2829 g Sbst.: 28 ccm N (23.7°, 746 mm).

$C_{32}H_{22}O_2N_4$. Ber. C 77.67, H 4.50, N 11.36.
Gef. » 77.94, » 4.39, » 10.91.

Die Verbindung bildet grünglänzende, prismatische Krystalle. Beim Erhitzen erweicht sie gegen 200° und schmilzt bei 209—210°. In Aether, Essigester und Benzol ist sie schwer löslich, etwas leichter

in Alkohol, ziemlich leicht löslich in Aceton und Pyridin mit gelblich-rother Farbe. In Wasser, verdünnten Mineralsäuren und concentrirter Salzsäure ist sie unlöslich, in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe löslich. Verdünnte Alkalien lösen sie leicht mit bordeaux-rother Farbe. Die gelbrothen Lösungen in Alkohol, Aceton und Pyridin werden durch alkoholisches Kali roth- bis blauviolet.

Di-α-naphtochinondiphenyldihydrazontetramethyl-diamidodiphenylmethan.

Werden 6.2 g (1 Mol.) Diphenyl-disazo-α-naphtol und 6.7 g (2 Mol.) Michler'sches Hydrol, in 1200 ccm absolutem Alkohol gelöst, einige Tage auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gekocht, so tritt ein Moment ein, in dem eine Probe nach Abdunsten des Alkohols verdünnte Natronlauge nicht mehr färbt. Die Reaction ist alsdann vollendet. Das Gewicht des nach dem Erkalten der eingeengten Lösung ausgefallenen krystallinischen Niederschlages betrug 11.2 g, entsprechend 91 pCt. der theoretischen Ausbeute.

Der neue Körper krystallisirt am besten aus Pyridin und zwar in centrisch gruppirten, blauvioletten Nadeln, die ein sammetbraunes, grünliches Pulver bilden. Beim Erhitzen sintert er bei 150° und schmilzt bei 164—165°.

0.1132 g Sbst.: 0.3266 g CO_2, 0.069 g H_2O. — 0.2403 g Sbst: 23.4 ccm N (25°, 757 mm).

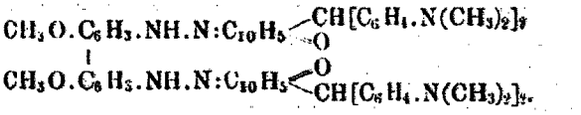
$C_{55}H_{52}O_2N_8$. Ber. C 79.29, H 6.27, N 11.24.
Gef. » 79.32, » 6.83, » 10.82.

In Alkohol ist er schwer löslich, etwas leichter in Aether, Essigester und Benzol, am leichtesten löslich in Aceton und Pyridin mit dunkelrother Farbe. Als verhältnissmässig starke Base löst er sich leicht in verdünnten Mineralsäuren. Die Lösungsfarbe ist dieselbe wie in Eisessig, ein bläuliches Dunkelroth. Concentrirte Salzsäure löst mit violetstichig blauer Farbe, concentrirte Schwefelsäure mit grünlich-blauer Farbe. In wässrigen Alkalien ist er unlöslich, in alkoholischer Natronlauge löst er sich dagegen leicht mit blaustichig rother Farbe, offenbar unter Bildung einer Natriumverbindung. Ungebeizte und tannirte Baumwolle färbt er in stumpfen, bläulich-rothen Tönen.

Nach der Reduction mit Zinkstaub in warmer, salzsaurer Lösung scheidet sich aus dem Filtrat beim Erkalten das Chlorhydrat des α-Hydronaphtochinontetramethyldiamidodiphenylmethans ab, während salzsaures Benzidin in Lösung bleibt.

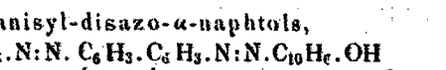
4. Condensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Dianisyl-disazo-α-naphtol:

Di-α-naphtochinondianisyldihydrazontetramethyl-diamidodiphenylmethan,

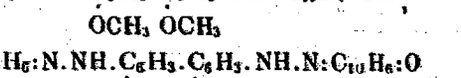


Die Darstellung des gleichfalls noch nicht beschriebenen

Dianisyl-disazo-α-naphtols,



bezw.



geschah in analoger Weise wie diejenige des Diphenylkörpers. Einige Schwierigkeiten bereitete die Reinigung. Man verfährt am besten so, dass man das Rohproduct mit einer beschränkten Menge Aceton digerirt, wodurch vorwiegend Verunreinigungen weggelöst werden, dann den Rückstand in Aceton aufnimmt. Auf vorsichtigen Zusatz von Wasser fällt der Farbstoff in schwärzlich violetten, aus strahlig angeordneten Nädelchen bestehenden Flocken aus.

Im trocknen Zustande bildet er ein braunes Pulver mit grüner Oberflächenfarbe. Beim Erhitzen erweicht er bei 210° und schmilzt bei 218—219°.

0.181 g Sbst.: 0.4891 g CO_2, 0.0895 g H_2O. — 0.1794 g Sbst.: 16.6 ccm N (29°, 754 mm).

$C_{34}H_{26}O_4N_4$. Ber. C 73.59, H 4.74, N 10.13.
Gef. » 73.69, » 5.49, » 10.02.

In Alkohol und Aether ist er schwer löslich, leichter in Benzol, Aceton, Essigester und Pyridin mit gelblich-rother Farbe. In Eisessig löst er sich mit bläulich-rother Farbe (Bildung eines Acetats). In verdünnten Mineralsäuren, auch in concentrirter Salzsäure ist er unlöslich. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn mit grünlich-blauer Farbe. Verdünnte Alkalilauge löst ihn mit bläulich-rother Farbe.

Di-α-naphtochinondianisyldihydrazontetramethyl-diamidodiphenylmethan.

Die Condensation von 2.2 g (1 Mol.) Dianisyl-disazo-α-naphtol mit 2.15 g (2 Mol.) Michler'schem Hydrol verläuft in alkoholischer Lösung in derselben Weise wie die mit der entsprechenden Diphenylverbindung. Der neue Körper war jedoch auf keine Weise krystallisirt zu erhalten. Zur Reinigung wurde er in absolutem Alkohol ge-

löst und Letzterer bis zur beginnenden Ausscheidung abgedampft. So erhält man den Körper als dunkelrothbraunes Product, welches erhitzt bei 165° erweicht und bei 180° schmilzt.

0.1638 g Sbst.: 0.4638 g CO_2, 0.0978 g H_2O. — 0.1931 g Sbst.: 18.5 ccm N (20.2°, 746 mm).

$C_{68}H_{66}O_4N_8$. Ber. C 77.06, H 6.30, N 10.61.
Gef. » 77.22, » 6.63, » 10.75.

Schwer löslich in Aether und Alkohol, löst er sich etwas leichter in Aceton und Essigester, noch leichter in Benzol, am leichtesten in Pyridin. Während diese Lösungen eine purpurne Farbe zeigen, ist die Lösung in Eisessig blauroth (Salzbildung). Mit derselben Farbe lösen ihn leicht verdünnte Mineralsäuren, concentrirte Salzsäure löst ihn mit intensiver blauer, concentrirte Schwefelsäure mit dunkelblauer Farbe. In wässrigen Alkalien ist er unlöslich, alkoholische Kalilauge löst ihn (unter Bildung einer Kaliumverbindung) mit violetblauer Farbe. Ungebeizte und tannirte Baumwolle färbt er in bläulich-rothen Tönen an.

5. Condensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit p-Oxyazobenzol:

Benzochinonphenylhydrazontetramethyldiamidodiphenylmethan,

$$C_6H_5.NH.N{:}C_6H_3{<}^{O}_{CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2}$$

Die Lösung von 10 g (1 Mol.) Oxyazobenzol und 14 g (1 Mol.) Michler'schem Hydrol in absolutem Alkohol wurde im Wasserbade am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Nach einigen Stunden schieden sich bräunliche Krystalle aus, deren Menge bei weiterem Kochen noch zunahm. Die Umsetzung ist jedoch keine vollständige, denn nach 60-stündiger Einwirkung war noch ein erheblicher Theil der Ausgangsmaterialien vorhanden. Die Ausbeute betrug 10 g, während nach der Theorie 22.5 g des Condensationsproductes entstehen sollten.

Die Verbindung krystallisirt aus Essigester in gut ausgebildeten, gelben Prismen vom Schmp. 218°.

0.5561 g Sbst.: 1.575 g CO_2, 0.351 g H_2O. — 0.2092 g Sbst.: 22.2 ccm N (18°, 765 mm).

$C_{29}H_{30}ON_4$. Ber. C 77.25, H 6.73, N 12.47.
Gef. » 77.25, » 7.01, » 12.43.

In Alkohol ist sie fast unlöslich, in Aether und Aceton löst sie sich sehr schwer. Leichter löst sie sich in Essigester und Eisessig, noch leichter in Benzol und Pyridin mit gelber Farbe.

Verdünnte Mineralsäuren und concentrirte Salzsäure lösen sie leicht mit gelber Farbe, concentrirte Schwefelsäure mit gelbrother

Farbe. In wässrigen Alkalien ist sie unlöslich, in alkoholischer Kalilauge löst sie sich mit oranger Farbe.

Um zu prüfen, wie sich Derivate von Paraoxyazokörpern, welche unzweifelhaft auf den Oxyazotypus bezogen werden müssen, gegenüber Benzhydrolen verhalten würden, unterwarfen wir den Methyläther des Oxyazobenzols der Einwirkung von Michler'schem Hydrol.

3.2 g (1 Mol.) Oxyazobenzolmethyläther und 4 g (1 Mol.) Michler'sches Hydrol wurden in absolut alkoholischer Lösung am Rückflusskühler gekocht. Auch nach mehrtägigem Sieden war nicht die geringste Veränderung zu bemerken. Der Methyläther und das Hydrol konnten fast vollständig wieder isolirt werden. Hieraus folgt, dass die Paraoxyazokörper mit Benzhydrolen als Chinonhydrazone reagirt haben.

Wir haben uns ferner gefragt, ob die Benzhydrolreaction, welche bisher freilich bei orthochinoïden Verbindungen stets versagt hat, nicht auf Orthooxyazokörper doch anwendbar sei.

Als wir 4.4 g (1 Mol.) Benzol-azo-β-naphtol und 4.8 g (1 Mol.) Michler'sches Hydrol in absolut alkoholischer Lösung erhitzten, blieben trotz tagelanger Einwirkung beide Substanzen unverändert.

Orthooxyazokörper condensiren sich mit Benzhydrolen demnach nicht.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

---

465. A. Michaelis und H. Bindewald: Ueber das Thiopyrin.

(Vorläufige Mittheilung.)

[Aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 11. October.)

Durch die Untersuchungen von Michaelis und Pasternack[1]) ist festgestellt, dass durch die Einwirkung von wässrigem oder besser alkoholischem Alkali auf das Chlormethylat des 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazols Antipyrin gebildet wird, indem die beiden Chloratome des Chlormethylats durch Sauerstoff ersetzt werden. Es lag nahe, durch die entsprechende Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf das Chlormethylat ein Thioantipyrin darzustellen. Der Versuch zeigte, dass diese Reaction mit grosser Leichtigkeit erfolgt. Beim Zusammenbringen alkoholischer Lösungen gleicher Gewichtstheile des Chlormethylats und Kaliumsulfhydrats findet sofort unter starker Erhitzung Reaction statt, indem sich Schwefelwasserstoff entwickelt und auch, wenngleich nicht sehr stark, der Geruch nach Mercaptan

[1]) Diese Berichte 32. 2398.

auftritt. Man entfernt durch Einleiten von Kohlensäure das überschüssige Kaliumsulfhydrat, filtrirt von den ausgeschiedenen Kaliumsalzen ab, verdunstet zur Trockne und krystallisirt den Rückstand unter Anwendung von Thierkohle einige Mal um.

$C_{10}H_{12}N_2S$. Ber. C 64.71, H 5.88, N 13.72, S 15.69.
Gef. » 64.59, » 6.10, » 13.91, » 15.60.

Das Thioantipyrin, oder, wie man es wohl besser kürzer nennt, das Thiopyrin, bildet farblose, tafelförmige, gut ausgebildete Krystalle, schmilzt bei 166° und ist in kaltem Wasser mässig leicht, in heissem Wasser und in Alkohol leicht, in Aether schwer löslich. In Natronlauge ist es ebenfalls schwer, in Salzsäure ziemlich leicht löslich, indem ein salzsaures Salz entsteht, das in schönen Krystallen anschiesst. Die wässrige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid vorübergehend schwach grün.

In der Patentschrift No. 113384 vom 19. Juli 1899 beschreibt E. Silberstein Verbindungen, die er durch Erhitzen von Anilin oder Toluidin mit Antipyrin und Phosphoroxychlorid erhalten hat. *Dieselben sind so zusammengesetzt, dass das Sauerstoffatom* des Antipyrins durch den Anilinrest: $N.C_6H_5$ oder den Toluidinrest: $N.C_7H_7$ ersetzt ist. Wahrscheinlich entstehen dieselben, indem durch die Wirkung des Phosphoroxychlorids auf das Antipyrin sich zuerst das oben angeführte Chlormethylat bildet und dieses sich dann mit dem Anilin u. s. w. umsetzt:

$$C_{10}H_{12}N_2Cl_2 + NH_2.C_6H_5 = C_{10}H_{12}N_2{:}N.C_6H_5 + 2HCl.$$

Es ist also jetzt folgende Verbindungsreihe bekannt:

$C_{10}H_{12}N_2Cl_2$	$C_{10}H_{12}N_2O$	$C_{11}H_{12}N_2S$	$C_{10}H_{12}N_2{:}N.C_6H_5$
Chlormethylat des Phenylmethylchlorpyrazols.	Antipyrin.	Thiopyrin.	Condensationsproduct von Anilin und Antipyrin.

Wir sind der Ansicht, dass bei der Bildung der drei letzteren Verbindungen die Chloratome des Chlormethylats direct durch Sauerstoff, Schwefel, den Anilinrest u. s. w. ersetzt werden. Demnach würde dem Antipyrin die sog. Betaïnformel zukommen, d. h. in der Formel des Antipyrins würde ein Pyrazolring und ein Isoxazolring (mit einem 5-werthigen Stickstoffatom) vereinigt sein[1]).

Wir sind mit der weiteren Untersuchung des Thiopyrins, sowie mit der Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf das Chlormethylat des 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazols beschäftigt.

Rostock, September 1900.

[1]) Wahrscheinlich wird es gelingen, durch Anlagern von Jodmethyl an ein tertiäres Amin $(CH_3)_2N.CH_2.CH_2.CH_2Cl$ zu einer Ammoniumverbindung zu gelangen, bei der durch Alkali Ringschluss erfolgt. Mit dahingehenden Versuchen bin ich beschäftigt. Michaelis.

466. A. Edinger und P. Goldberg: Ueber die Jodirung fettaromatischer Kohlenwasserstoffe.

(Eingeg. am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Ueber die Schwefelhalogenverbindungen und deren Verwendbarkeit für Synthesen und Substitutionsprocesse liegt bereits eine Reihe von Beobachtungen vor, von denen die hauptsächlichsten sind diejenigen von: Thomas T. P. Bruce Warren[1]), L. Edeleanu[2]), A. Edinger[3]), A. Edinger und H. Lubberger[4]), J. B. Cohen und F. W. Skirrow[5]), J. Troeger und V. Hornung[6]), G. Oddo und E. Gerra[7]), Edgar F. Smith und Hermann Fleck[8]), E. Schmidt[9]), Carius[10]), Friedel und Crafts[11]), F. Krafft und R. E. Lyons[12]).

Für Substitutionsvorgänge hat, wie Edinger (diese Berichte 29, 2460) erwähnt hat, der Jodschwefel noch keine ausgedehntere Verwendung finden können.

Es beruht dies zweifelsohne darauf, dass derselbe an sich ein viel beständigerer und schwerer dissociirbarer Körper ist, als die entsprechenden Chlor- und Brom-Verbindungen, und auch Jod selbst weniger energisch wirkt, als die anderen Halogene.

Nachdem nun die Anwendung von Chlor- und Brom-Schwefel[13]) sich in einer Reihe von Fällen besonders zur Darstellung der β-Halogenverbindungen des Chinolins als nützlich erwiesen hatte, ist der Versuch gemacht worden, für eine Verwendung des Jodschwefels die Spaltung desselben durch Beifügung eines geeigneten Reagens herbeizuführen.

Da nämlich der Jodschwefel beim Erwärmen mit einer Salpetersäure vom spec. Gewicht von ca. 1.2 schon gespalten wird, konnte man eine Verwendung dieses Reactionsgemenges für Jodirungszwecke in das Auge fassen.

Wie der Verlauf dieser Reaction aufzufassen ist, ob durch Entstehung nascirenden Jodes neben dem im Entstehungszustande befindlichen und in Gegenwart von Salpetersäure in Schwefelsäure übergehenden Schwefel oder durch die Wirkung der fertiggebildeten

[1]) Chem. News 57, 26, 43, 113. [2]) Bull. soc. chim. 5, 173.
[3]) Journ. für prakt. Chem. 54, 356; 56, 273; diese Berichte 29, 2456.
[4]) Journ. für prakt. Chem. 54, 340.
[5]) Journ. Chem. Soc. [1899], 75, 887.
[6]) Journ. für prakt. Chem. [1899], 60, 113.
[7]) Gaz. chim. ital. 29, II, 355. [8]) Journ. Americ. Chem. Soc. 21, 1007.
[9]) Diese Berichte 11, 1173. [10]) Ann. d. Chem. 122, 73.
[11]) Ann. Chim. Phys. (6) 1530. [12]) Diese Berichte 29, 437.
[13]) A. Edinger, diese Berichte 29, 2456.

Schwefelsäure[1]) und Salpetersäure[2]) auf nascirendes Jod, muss einstweilen dahingestellt sein.

Naturgemäss musste zunächst der Zweck der Untersuchung daraufhin gerichtet sein, die Reaction in solchen Fällen zu erproben, wo bisher nur umständlichere Jodirungsmethoden oder solche von wenig guter Ausbeute zum Ziele führten. Es ist dies namentlich der Fall bei den gemischt aromatischen Kohlenwasserstoffen.

In wie weit die bisherigen Methoden nun durch genannte Reaction — Anwendung von Jodschwefel und Salpetersäure — verbessert werden konnten, sollen die folgenden Untersuchungen zeigen.

Es sei gleich von vornherein bemerkt, dass es auf genanntem Wege möglich ist, das Jod direct in den Kern der aromatischen Verbindungen einzuführen, ohne dass dasselbe die Seitenkette angreift und zwar wurden nur Monojodverbindungen erhalten.

Es ist lediglich der Vollständigkeit halber auch hier das Benzol mit in den Kreis der Untersuchungen gezogen worden, obschon Neumann[3]) und auch Istrati[4]) durch directe Einführung des Jodes mittels concentrirter Schwefelsäure ebenfalls eine sehr gute Ausbeute an Monojodbenzol erzielten.

Jodbenzol[5]).

10 g Benzol, 20 g gepulverter Jodschwefel und 120 ccm Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.34 werden auf dem Wasserbade unter Rückflusskühlung 2—3 Stunden erwärmt, alsdann vollzieht sich die Reaction unter starker Entwickelung von Stickoxyddämpfen. Nach Beendigung dieser Reaction hat sich am Boden des Gefässes ein dunkelgefärbtes Oel abgeschieden, welches im Scheidetrichter mittels schwefliger Säure entfärbt und dann abgehoben wird.

Genanntes Oel wird sodann, nachdem es über Chlorcalcium getrocknet ist, über Kali fractionirt. Während das Product der ersten Fraction sich als unverändertes Benzol erwies, ergab das zweite, bei 185° aufgefangene das gewünschte Jodbenzol, welches ein farbloses Oel darstellt.

C_6H_5J. Ber. J 62.2. Gef. J 61.73.

Die Ausbeute betrug aber bei diesem Verfahren nur 20 pCt. der Theorie. Es erwies sich behufs Erreichung einer besseren Ausbeute als zweckmässig, ein geeignetes Lösungsmittel für den sich bil-

---

[1]) Neumann. Ann. d. Chem. 241. 35. Istrati, diese Berichte 24, 190, Ref. Juvalta, diese Berichte 23. 131. Ref.

[2]) Reverdin, diese Berichte 30. 3000.

[3]) Neumann, Ann. d. Chem, 241. 35.

[4]) Istrati, Bull. soc. chim. 5. 158.

[5]) Ann. d. Chem. 137, 161; 241, 35.

denden Jodkohlenwasserstoff in Anwendung zu bringen. Nimmt man Benzin vom spec. Gewicht 0.7 als Lösungsmittel und lässt die Reaction mittels Jodschwefel und Salpetersäure vor sich gehen, so ist nach Beendigung derselben das Jodbenzol in der Benzinlösung gelöst. Die dunkelgefärbte Benzinlösung wird sodann im Scheidetrichter abgehoben und mittels schwefliger Säure vom überschüssigen Jod befreit. Destillirt man nun das Benzin behufs Wiedergewinnung ab, so erhält man ein Product, welches, mit Wasserdämpfen übergetrieben und über Kali fractionirt, eine Ausbeute von 50 pCt. der Theorie ergab.

Man erreicht hier denselben Zweck, wenn man statt des Benzins als Lösungsmittel einen Ueberschuss an Benzol nimmt, der das gebildete Jodbenzol in Lösung hält. Auf diese Weise kann man alles in der angewandten Masse Jodschwefel enthaltene Jod zur Reaction bringen.

Dieses Verfahren beim Benzol wird lediglich deshalb erwähnt, weil bei den nunmehr folgenden Versuchen sich Petroläther als ein sehr geeignetes, die Ausbeute dieser Reaction verbesserndes Verdünnungsmittel bewährt hat. Es wird im Allgemeinen die 3—4-fache Menge Benzins (bezogen auf den angewandten Kohlenwasserstoff) gebraucht; es empfiehlt sich ferner, eine etwas stärkere Salpetersäure zu nehmen, als gerade zur Zersetzung des Jodschwefels nothwendig ist, und ungefähr das Anderthalbfache der berechneten Menge Jodschwefel hinzuzugeben.

o- und *p*-Jodtoluol[1]).

15 g Toluol wurden, in 50 ccm Benzin (spec. Gewicht 0.7) gelöst, mit 30 g gepulvertem Jodschwefel mittels 180 ccm Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.34 auf dem Wasserbade zur Reaction gebracht und sodann noch 3—4 Stunden gelinde erwärmt. Die Benzinlösung wird sodann im Scheidetrichter abgehoben und mittels schwefliger Säure entjodet, das Benzin abdestillirt und das zurückgebliebene Jodtoluol mit Wasserdämpfen übergetrieben. Das so erhaltene Jodtoluol siedete bei 202—207° und erwies sich als ein Gemisch von *o*- und *p*-Jodtoluol. Die Gesammtausbeute an jodirtem Toluol betrug 60—70 pCt. der Theorie. Zum Zweck der Trennung[2]) der beiden Isomeren wird das Gemenge in eine Kältemischung gestellt, in der das Oel theilweise erstarrt. Durch Absaugen bleibt die *p*-Verbindung in schönen, weissen Blättchen zurück, während die *o*-Verbindung als farbloses Oel gewonnen wird. Durch Wiederholung dieser Manipulation können die beiden Isomeren getrennt werden.

[1]) Beilstein und Kuhlberg, Ann. d. Chem. 158. 347. Kekulé, diese Berichte 7, 1007. Körner, Zeitschr. f. Chem. 1868. 327. Neumann, Ann. d. Chem. 241. 58.

[2]) Apparat: Michaelis-Gentzken, Ann. d. Chem. 242, 165.

Das feste Jodtoluol schmilzt bei 35°.

C_7H_7J. Ber. J 58.26. Gef. J 58.40.

Das flüssige Jodtoluol siedet bei 202°.

C_7H_7J. Ber. C 38.53, H 3.21, J 58.26.

Gef. » 38.39, » 3.58, » 58.62.

Dass die erstere Verbindung mit dem *p*-Jodtoluol, die zweite mit dem *o*-Jodtoluol identisch ist, konnte durch die Oxydation zu den entsprechenden Jodbenzoësäuren nachgewiesen werden.

Behufs Oxydation[1]) werden 2.3 g *p*-Jodtoluol mit 1.2 g Kaliumpermanganat und 30 ccm Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.17 6 Stunden lang im Schiessrohr auf 180° erhitzt; alsdann ist der Körper in eine krystallisirte Säure verwandelt. Dem Reactionsgemisch wird durch Ausziehen mit Aether die Säure entzogen und nach dem Verdunsten des Aethers über das Natriumsalz gereinigt. Die aus verdünntem Alkohol umkrystallisirte Säure hatte den Schmelzpunkt 264° und ist identisch mit der schon bekannten *p*-Jodbenzoësäure[2]).

$C_7H_5O_2J$. Ber. J 51.20. Gef. J 50.85.

Die durch Oxydation des *o*-Jodtoluols erhaltene Säure hat den Schmp. 160—162° und erwies sich identisch mit der schon dargestellten *o*-Jodbenzoësäure[3]).

Jodxylole.

Aehnlich wie durch die Chlorirung und Bromirung der drei Xylole die Monohalogenverbindungen mit unsymmetrischer Stellung (1, 2, 4) der Substituenten entstehen[4]), so wurden auch die jodirten Xylole mit analoger Constitution hier erhalten.

Zur Darstellung des Jodmetaxylols, ($J : CH_3 : CH_3 = 1 : 2 : 4$), werden 10 g *m*-Xylol in 80 ccm Benzin (spec. Gewicht 0.7) gelöst und mit 20 g gepulvertem Jodschwefel und 120 ccm Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.34 auf dem Wasserbade 3—4 Stunden erwärmt. Alsdann wird nach Abdampfung des entjodeten Benzins ein jodirtes Xylol gewonnen, welches behufs Reinigung mit Wasserdämpfen überdestillirt wird.

Das so erhaltene farblose Oel wird über Kali fractionirt und siedet bei 220°. Ausbeute 75 pCt.

C_8H_9J. Ber. J 54.74. Gef. J 54.83, 54.67.

Durch Oxydation vorliegenden Jodxylols zur Jodtolylsäure (1, 2, 4) konnte es mit dem von Hammerich[5]) schon dargestellten Jodxylol

[1]) Rupp, diese Berichte 29. 1630. [2]) Körner, Z. f. Chem. 1868, 327.

[3]) Wachter, diese Berichte 26. 1744.

[4]) Jacobsen, diese Berichte 17. 2372. Claus Groneweg, Journ. für prakt. Chem. 43, 256. Jacobsen, diese Berichte 18, 1760.

[5]) Diese Berichte 23. 3118.

(1, 2, 4), für welches der Sdp. 231° angegeben ist, identificirt werden.

2 g Jodxylol werden mit 3 g Kaliumpermanganat und 30 ccm Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.17 6—8 Stunden lang im Schiessrohr auf 180° erhitzt, wonach der Körper in eine krystallisirte Säure verwandelt ist. Die durch Soda gereinigte und aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirte Säure schmilzt bei 213—215° unter Bräunung.

$C_8H_7O_2J$. Ber. J 48.48. Gef. J 47.9.

Der Analyse zu Folge lag eine Jodtoluylsäure vor, die mit der schon bekannten Jodtoluylsäure[1]), ($J : CH_3 : CO_2H = 1 : 2 : 4$), identificirt werden konnte.

Alle Versuche, durch Oxydation auf directem Wege zur entsprechenden Jodphtalsäure zu gelangen, fielen negativ aus, einerseits wurde nur die Jodtoluylsäure erhalten, andererseits trat bei Anwendung starker Salpetersäure gleichzeitig eine Uebertragung von Jodatomen ein[1]), wodurch eine Dijodphtalsäure entstand.

Werden 4 g Jod-*m*-Xylol mit 200 ccm Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.25 ca. 60 Stunden am Rückflusskühler erhitzt, so scheidet sich beim Erkalten ein fester Körper ab, der bei 214° unter Bräunung schmilzt und sich wieder als Jodtoluylsäure erwies.

$C_8H_7O_2J$. Ber. J 48.48. Gef. J 48.7.

Wird die zur Oxydation verwendete Salpetersäure verstärkt, so tritt gleichzeitig eine Uebertragung von Jod ein[2]), wohl vergleichbar der jodübertragenden Wirkung concentrirter Schwefelsäure[3]). Indem ein Theil der Substanz völlig oxydirt wird, kann das hierbei frei gewordene Jod in Gegenwart der concentrirten Salpetersäure in Reaction treten, wodurch im vorliegenden Falle eine Dijodphtalsäure entstand.

4.5 g *m*-Xylol werden mit 10 g Jodschwefel und 50 ccm Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.34 auf dem Wasserbade am Rückfluss 2—3 Stunden erhitzt, durch welche Operation das Jodxylol entsteht. Der Kolbeninhalt wird sodann unter langsamer Hinzufügung von 25 ccm rauchender Salpetersäure so lange im Oelbade auf 110—115° erhitzt, bis das am Boden des Kolbens liegende Oel völlig verschwunden und eine klare Lösung entstanden ist.

Beim Erkalten scheiden sich weisse Krystalle ab, die in Aether gelöst und durch Ueberführung in das leicht lösliche Baryumsalz gereinigt werden.

---

[1]) Reverdin, diese Berichte 30, 3000.

[2]) Reverdin, diese Berichte 30, 3000.

[3]) Neumann, Ann. d. Chem. 241, 32. Juvalta, diese Berichte 23, Ref. 131. Istrati, Bull. soc. chim. 5, 158.

Um die Substanz analysenrein zu erhalten, wurde sie aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt. Die so erhaltene Säure schmilzt bei 190° unter Bräunung und ist der Analyse zu Folge eine Dijodisophtalsäure.

$C_8H_4O_4J_2$. Ber. J 60.76. Gef. J 60.71.

Ihr Kupfersalz, welches aus der wässrigen Lösung des Natriumsalzes auf Zusatz von Kupfersulfat ausfällt, krystallisirt mit 2 Mol. Wasser.

Jodorthoxylol, ($CH_3 : CH_3 : J = 1 : 2 : 4$).

13 g o-Xylol, in 50 ccm Benzin gelöst, mit 23 g gepulvertem Jodschwefel und 80 ccm Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.34 zur Reaction gebracht, gaben nach der Reinigung mittels Wasserdampfdestillation und Fractionirung über Kali 18 g eines farblosen Oeles, welches bei 225° siedet.

Es entsteht hierbei ein jodirtes Xylol, dessen Oxydation, abgesehen von einer Dijodphtalsäure, zur β-Jodphtalsäure führte.

$C_8H_5O_4J$. Ber. C 41.30, H 3.8, J 54.70.
Gef. » 41.14, » 4.2, » 54.25.

Oxydationsversuche.

2.3 g Jodorthoxylol werden mit 4 g Kaliumpermanganat und 30 ccm Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.17 (nach der Methode von V. Meyer) 8 Stunden im Schiessrohr auf 180° erhitzt. Durch diese Reaction wird ein Theil der Substanz völlig oxydirt, sodass das hierbei frei werdende Jod in Gegenwart der jodübertragenden Salpetersäure zur Entstehung einer Dijodphtalsäure führt. Diese wurde durch Auflösen in Soda und Ausfällen mit Säure, sowie durch Ueberführung in das leicht lösliche Baryumsalz gereinigt. Sie schmilzt bei 195° unter Bräunung.

$C_8H_4O_4J_2$. Ber. J 60.76. Gef. J 60.71.

Werden dagegen 4.5 g Jodorthoxylol mit 200 ccm Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.25 ca. 60 Stunden erhitzt, so scheiden sich beim Erkalten Krystalle ab, die durch Auflösen in Soda und Ausfällen mit Säure gereinigt werden können. Der Analyse zu Folge lag ein Gemenge einer Monojod- und Dijod-Phtalsäure vor.

Monojodphtalsäure. Ber. J 43.49. Dijodphtalsäure. Ber. J 60.7.
Gef. J 53.3.

Die beiden Säuren konnten durch Ueberführung in ihre Baryumsalze getrennt werden.

Die Säure des schwer löslichen Baryumsalzes schmilzt bei 182° und ist identisch mit der schon bekannten β-Jodphtalsäure[1]). Ihr

[1]) Edinger, Journ. für prakt. Chem. 53, 387.

saures, schwer lösliches Baryumsalz wird erhalten aus der wässrigen Lösung des Natriumsalzes durch Ausfällen mit Baryumchlorid.

$$C_6H_3J\begin{cases}COO\\COOH\end{cases}^{Ba}_{2}$$ Ber. Ba 19.05.
Gef. » 19.20.

Die Säure des leicht löslichen Baryumsalzes schmilzt bei 195° unter Bräunung und ist identisch mit der oben beschriebenen Dijodphtalsäure.

Jod-*p*-xylol, ($CH_3 : CH_3 : J = 1 : 4 : 2$).

14.5 g *p*-Xylol, in 80 ccm Benzin gelöst, mit 25 g gepulvertem Jodschwefel und 150 ccm Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.35 zur Reaction gebracht, lieferten das Monojodxylol als farbloses Oel. Es siedet bei 217°.

C_8H_9J. Ber. C 41.3, H 3.80, J 54.7.
Gef. » 41.3, » 3.93, » 53.9.

Die Ausbeute betrug 70 pCt. der Theorie.

Jodmesitylen, ($CH_3 : CH_3 : CH_3 : J = 1 : 3 : 5 : 2$).

11 g Mesitylen, in 80 ccm Benzin (spec. Gewicht 0.7) gelöst, werden mit 20 g gepulvertem Jodschwefel und 100 ccm Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.34 auf dem Wasserbade 4 Stunden erwärmt. Nach Abdampfung des Benzins wird das Reactionsproduct mit Wasserdampf überdestillirt. Das als gelbliches Oel überdestillirende Product wird nach kurzer Zeit fest und hinterlässt auf Thon das Jodmesitylen in langen, weissen Nadeln, die bei 30.5° schmelzen[1]). 70 pCt. Ausbeute.

$C_9H_{11}J$. Ber. C 43.90, H 4.4, J 51.62.
Gef. » 43.43, » 4.4, » 51.65.

Joddurol[2]).

Werden 6 g Durol, in 50 ccm Benzin gelöst, mit 15 g Jodschwefel und 100 ccm Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.34 3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, so bildet sich das Monojoddurol, welches mittels Wasserdampfdestillation gereinigt wird. Es scheidet sich in langen, weissen Nadeln ab, die bei 75° schmelzen. Die Ausbeute betrug 80 pCt. der Theorie.

$C_{10}H_{13}J$. Ber. C 46.15, H 5.00, J 48.85.
Gef. » 45.82, » 4.81, » 49.30.

Jodpentamethylbenzol.

Werden 5 g Pentamethylbenzol, in 50 ccm Benzin gelöst, mit 12 g Jodschwefel und 100 ccm Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.34 in gleicher Weise behandelt, so hinterbleibt nach Abdunsten des

[1]) Töhl, diese Berichte 25, 1522. [2]) loc. cit.

Benzins eine gelbliche Krystallmasse, die aus Alkohol umkrystallisirt wird. Es scheidet sich das Jodpentamethylbenzol in weissen, glänzenden Blättchen ab, die bei 127° schmelzen. Ausbeute 80 pCt. der Theorie.

$C_{11}H_{15}J$. Ber. J 46.35. Gef. J 46.12.

Jodparacymol.

15 g Cymol werden in 80 ccm Benzin gelöst und mit 25 g gepulvertem Jodschwefel und 150 ccm Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.34 auf dem Wasserbade 2 Stunden erwärmt. Es bildet sich neben Oxydationsproducten des Cymols, die noch nicht näher untersucht wurden, ebenfalls ein im Kern jodirtes Cymol. Allerdings ist es bis jetzt, eben wegen des Auftretens seiner Oxydationsproducte, nur gelungen, eine Ausbeute von 30—35 pCt. (des angewandten Cymols) zu erzielen. Das gebildete Jodcymol wird mit Wasserdampf als gelbliches Oel überdestillirt. Es siedet unter einem Druck von 5 mm bei 80°.

$C_{10}H_{13}J$. Ber. C 46.15, H 5.00, J 48.80.
Gef. » 46.11, » 5.22, » 48.25.

Ausser diesen gemischt aromatischen Kohlenwasserstoffen wurde der Vollständigkeit halber noch das Naphtalin in analoger Weise behandelt.

Jodnaphtalin[1]).

20 g Naphtalin werden, in 80 ccm Benzin gelöst, mit 40 g gepulvertem Jodschwefel und 150 ccm Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.34 8—10 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und weiterhin analog behandelt, wie die schon beschriebenen Kohlenwasserstoffe.

Nach dem Abdampfen des Benzins (in welchem alle organische Substanz gelöst war) hinterbleibt ein röthlich gefärbtes Oel, welches mit Wasserdämpfen übergetrieben wird. Eine nähere Untersuchung dieses Rohproductes ergab, dass es ausser 62 pCt. Jodnaphtalin auch Nitronaphtalin enthält.

Alle Versuche, die Entstehung des Nitronaphtalins zu verhindern, führten nicht zum Ziel, denn bei Anwendung verdünnterer Salpetersäure hinterblieben neben dem Nitronaphtalin grössere Mengen unverändertes Naphtalin. Auch konnte eine Trennung der beiden Verbindungen Jodnaphtalin und Nitronaphtalin auf directem Wege nicht vollständig erzielt werden.

Durch öfteres Ausfrierenlassen in einer Kältemischung und schnelles Absaugen konnte auch nur ein Gemenge erhalten werden, welches 84.4 pCt. Jodnaphtalin enthielt.

[1]) Ann. d. Chem. 147, 175. Diese Berichte 14, 804; 19, 135.

Um nun das Jodnaphtalin vollkommen analysenrein zu erhalten, musste das beigemengte Nitronaphtalin zu Amidonaphtalin reducirt werden. Zu diesem Zwecke wurde das oben erwähnte rothe Oel in einer Lösung von 50 g Eisenvitriol in ca. 500 ccm Wasser suspendirt und mit Ammoniak übersättigt [1]).

Durch Destillation im Wasserdampfstrom destillirt das Jodnaphtalin neben Amidonaphtalin über. Das Oel im Destillat wird abfiltrirt, mit Salzsäure übersättigt und durch abermalige Wasserdampfdestillation gereinigt. Es destillirt nun zuerst in sehr geringer Menge β-Jodnaphtalin [2]) über; dieses scheidet sich in weissen Blättchen ab (Schmp. 54°). Bei weiterer Destillation erhält man sodann das α-Jodnaphtalin als farbloses Oel in grösseren Mengen.

Das Amidonaphtalin bleibt in Form des salzsauren Salzes im Destillationskolben zurück. Die Ausbeute an Jodnaphtalin betrug 15 g.

$C_{10}H_7J$. Ber. C 47.24, H 2.75, J 50.0.
Gef. » 47.26, » 3.01, » 50.6.

Aus den beschriebenen Versuchen geht demnach hervor, dass nach der angegebenen Methode besonders leicht die verschiedenen gemischt-aromatischen Kohlenwasserstoffe im Kern jodirt werden können. In Anbetracht der guten Ausbeuten und der schnellen Durchführbarkeit der Reaction dürfte dieselbe in manchen Fällen schneller zum Ziele führen, als die Einführung des Jodes über die Amidogruppe nach der sogenannten »Sandmeyer'schen Reaction«.

Freiburg i. B., Medicinisch-chem. Univ.-Lab. August 1900.

---

467. A. Edinger und P. Goldberg: Ueber die Bromirung fettaromatischer Kohlenwasserstoffe.

(Eingeg. am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Nachdem, wie in der vorangehenden Arbeit gezeigt ist, der Jodschwefel unter den dort erwähnten Bedingungen sich als ein geeignetes Jodirungsmittel für conjungirte Kohlenwasserstoffe bewährt hatte, wurde die Verwendung von Bromschwefel und Chlorschwefel unter analogen Bedingungen behufs Halogenisirung der genannten Kohlenwasserstoffe in's Auge gefasst. Hierbei zeigte sich, dass die Chlorirung vermittelst Chlorschwefel eine schlechte Ausbeute lieferte, dagegen ergaben die hier kurz angeführten Versuche mit Brom-

[1]) R. Gnehm, diese Berichte 17, 754. [2]) Diese Berichte 14, 804.

schwefel ähnlich günstige Resultate, wie sie bei der Jodirung erzielt wurden. Dieses Verfahren scheint sich auch einfacher zu erweisen, als ein älteres[1]), nach welchem durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Natriumbromid und Natriumbromat das Brom auf aromatische Verbindungen in Reaction gebracht wurde.

Durch genaue Befolgung der unten beschriebenen Methode wurden fast nur Monobromproducte erhalten und zwar kernsubstituirte in einer nahezu quantitativen Ausbeute (85—95 pCt.) mit Ausnahme des Durols, bei dem bis jetzt stets das Dibromproduct isolirt wurde.

Etwa 100 ccm Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.4 werden mit einer Lösung von etwa 25 g des betreffenden Kohlenwasserstoffs in ca. 100 ccm Benzin überschichtet. Der Bromschwefel wird unter guter Kühlung innerhalb 2—3 Stunden im Ueberschuss hinzugefügt. Nachdem aller Bromschwefel eingetragen ist, wird die Benzinlösung abgehoben und zur Entfernung etwa nicht in Reaction getretenen Broms und der Stickoxyde mit Kalilauge geschüttelt. Nach Abdampfung des Benzins wird das Bromproduct mit Wasserdampf übergetrieben und über Kali fractionirt. Es wurden folgende Bromproducte auf diesem Wege hergestellt.

Brombenzol[2]).

Auch hier erwies es sich, wie bei der Jodirung, als zweckmässig, statt des Lösungsmittels einfach einen Ueberschuss an Benzol in Anwendung zu bringen. Sdp. 157°.

C_6H_5Br. Ber. Br 50.95. Gef. Br 51.3.

Bromtoluol[3]).

Es entsteht bekanntlich ein Gemenge von Ortho- und Para-Bromtoluol, welches fast völlig durch Ausfrieren getrennt werden kann[4]).

Die Orthoverbindung siedet bei 181°.

C_7H_7Br. Ber. Br 46.78. Gef. Br 46.53.

Die Paraverbindung siedet bei 185° und schmilzt bei 28.5°.

C_7H_7Br. Ber. Br 46.78. Gef. Br 46.72.

Bromorthoxylol[5]) (1, 2, 4), Sdp. 205°.

C_8H_9Br. Ber. Br 43.24. Gef. Br 43.17.

---

[1]) D. R.-P. 26642. [2]) Schramm, diese Berichte 18, 606.
[3]) Hübner und Jannasch, Ann. d. Chem. 170, 117.
[4]) Apparat von Michaelis und Gentzken, Ann. d. Chem. 242, 165.
[5]) Jacobsen, diese Berichte 17, 2372.

Brommetaxylol[1] (1, 3, 4), Sdp. 205°.

C_8H_9Br. Ber. Br 43.24. Gef. Br 43.05.

Bromparaxylol[2] (1, 4, 2), Sdp. 205°.

C_8H_9Br. Ber. Br 43.24. Gef. Br 43.6.

Brommesitylen[3], Sdp. 225°.

$C_9H_{11}Br$. Ber. Br 40.20. Gef. Br 40.56.

Dibromdurol (Ausnahme)[4].

Nach dem Abdampfen des Benzins wird die zurückbleibende Krystallmasse aus Alkohol umkrystallisirt. Lange, weisse Nadeln vom Schmp. 196°.

$C_{10}H_{12}Br_2$. Ber. Br 54.79. Gef. Br 54.44.

Brompentamethylbenzol[5].

Wird nach dem Abdampfen des Benzins aus Alkohol umkrystallisirt. Schmp. 160.5°.

$C_{11}H_{15}Br$. Ber. Br 35.24. Gef. Br 34.95.

Bromnaphtalin[6].

Auch hier entsteht als Nebenproduct in geringer Menge (etwa 5 pCt.) Nitronaphtalin, welches durch Reduction mittels Eisensulfat und Ammoniak[7] entfernt wird.

Das Bromnaphtalin siedet unter 17 mm Druck bei 168°.

$C_{10}H_7Br$. Ber. Br 38.64, C 57.97, H 3.38.
Gef. » 38.41, » 57.72, » 3.59.

Freiburg i. Br., im August 1900.

---

[1] Fittig, Ann. d. Chem. 147, 41.

[2] Fittig und Jannasch, Ann. d. Chem. 151, 283. Jannasch, Ann. d. Chem. 171, 82. Jacobsen, diese Berichte 17, 2379; 18, 356.

[3] Schramm, diese Berichte 19, 212.

[4] Fittig und Jannasch, Zeitschr. f. Chem. 1870, 161; Friedel und Crafts, Ann. ch. (6) 1, 515. Jacobsen, diese Berichte 20, 2838.

[5] Friedel und Crafts, Ann. ch. (6) 1, 478.

[6] Otto, Ann. d. Chem. 147. 175. Merz und Weith, diese Berichte 10, 756.

[7] Siehe Jodnaphtalin.

468. Alb. Edinger und A. Schumacher: Ueber jodirtes Chinolin, Isochinolin und *o*-Toluchinolin.

(Eingeg. am 1. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

In einer früheren Arbeit hatte Edinger gezeigt, dass das im Pyridinkern jodirte Isochinolin sein Jod beim Oxydiren mit Kaliumpermanganat in unorganischer Form vollständig abgab, während das (*Bz*)-Jodisochinolin (dargestellt aus (*Bz*-1)-amino-Isochinolin) beim Oxydationsprocesse sein Jod beibehielt und *α*-Jod-*o*-Phtalsäure[1]) bildete.

Im Anschluss an diese Untersuchung wurde nun die Jodfestigkeit des (*Bz*-*α*)-Jodisochinolins geprüft, und es zeigte sich, dass vor Allem das (*Bz*-*α*)-Jodisochinolin, sowohl gegen verdünnte, wie concentrirte Salpetersäure und Schwefelsäure, abgesehen von Salzbildung, unempfindlich war. Erst mit heisser, rother, rauchender Salpetersäure traten eingreifende, chemische Reactionen ein: Das (*Bz*-*α*)-Jodisochinolin wurde durch rothe, rauchende Salpetersäure in Folge der Neigung der Nitrogruppe, in die (*Bz*-*α*)-Stellung zu gehen, die bereits durch Jod besetzt ist, zerstört. Das (*Py*)-Jodisochinolin dagegen wurde glatt in Jod-Nitro-Isochinolin übergeführt[2]).

Ferner, unterwirft man das (*Bz*-*α*)-Jodisochinolin dem Sulfonirungsprocess, so wird eine Zersetzung eines Theiles des angewandten (*Bz*-*α*)-Jodisochinolins herbeigeführt und mit Hülfe des auf diese Weise frei gewordenen Jodes der nicht angegriffene Theil in eine Dijod-Sulfosäure verwandelt:

$C_9H_4J_2(SO_3H)N$. Ber. J 55.09, S 6.9.
Gef. » 55.10, 55.00, » 6.6.

Dass vermittelst Schwefelsäure Jodirungsprocesse vollzogen werden können, ist nicht neu. Eingehende Untersuchungen haben Neumann[3]) und Istrati[4]) angestellt. Letzterer hat besonders beim Chinolin versucht, jodsubstituirte Producte zu erhalten. Es gelang ihm, das von Claus und Grau[5]) dargestellte (*Bz*)-Jodchinolin und ferner noch ein Dijodchinolin zu erhalten. Das Verfahren mit der von Istrati angegebenen Schwefelsäure ist eine umständliche, 14 Tage lang dauernde Manipulation, die, abgesehen von schlechten Ausbeuten, auch noch eine Reihe von Nebenproducten liefert, und durch welche namentlich höher jodirte Chinoline nicht rein erhalten werden.

[1]) A. Edinger, Journ. für prakt. Chem. 53, 375.
[2]) A. Edinger, Journ. für prakt. Chem. 51, 204.
[3]) Sigismund Neumann, Ann. d. Chem. 241, 33.
[4]) C. Istrati, Chem. Centralblatt 1898, II, 983; Compt. rend. 127, 520.
[5]) Claus Grau, Journ. für prakt. Chem. 48, 167.

Bei dem physiologischen Interesse, welches nun die Feststellung der Jodfestigkeit aromatischer, stickstoffhaltiger Basen bedingt, schien es angebracht, eine Methode auszuarbeiten, nach welcher einheitliche, resp. leicht trennbare Producte erhalten werden können, und bei der man auch das Ende des Jodirungsprocesses bestimmen kann. Es wurde daher versucht, im Anschluss an die oben erwähnten Sulfonirungsversuche beim (*Bz-α*)-Jodisochinolin und unter Berücksichtigung der Thatsachen, welche Victor Meyer und Rupp[1]) bei der Darstellung der Tetrajodphtalsäure angeführt haben, unter Verwendung von ungefähr 50 pCt. Anhydrid enthaltender Schwefelsäure, die Jodirung beim Chinolin, Isochinolin und *o*-Toluchinolin auszuführen. Es wurden bei diesen Versuchen folgende Producte erhalten: Beim Behandeln von Chinolin mit Jod und 50 pCt. Anhydrid enthaltender Schwefelsäure entstand lediglich ein Trijodchinolin (189°), beim Isochinolin bildete sich hauptsächlich ein Trijodisochinolin (253°) und als Nebenproduct in kleinen Mengen ein Dijodisochinolin (151°), welches sich vom Trijodisochinolin leicht trennen lässt, und beim *o*-Toluchinolin erhielt man ein Dijod-Toluchinolin (171°). Die Körper wurden auf folgende Weise gewonnen:

Trijodchinolin.

Zur Darstellung des Trijodchinolins wurden 20 g schwefelsaures Chinolin mit 40 g fein gepulvertem Jod langsam unter Eiskühlung und fortwährendem Umschütteln in 100 g rauchende Schwefelsäure von ca. 50 pCt. Anhydridgehalt eingetragen und 5—6 Stunden auf dem Dampfbade erhitzt, bis fast kein Geruch von schwefliger Säure mehr nachweisbar ist. (Bereits in der Kälte beim Eintragen der Mischung in die Schwefelsäure tritt eine starke Entwickelung von schwefliger Säure auf, die sich in der Hitze steigert.) Der Inhalt des Kolbens wird in mit Eis gekühlte, schweflige Säure langsam unter Rühren eingetragen, wobei sich das Trijodchinolin als gelber Niederschlag abscheidet. Derselbe wird abfiltrirt und mit warmem Wasser so lange ausgewaschen, bis eine Probe des Filtrates nicht mehr sauer reagirt und von Jod frei ist. Ausbeute 40 g Rohproduct. Das Product löst sich in Benzol, Eisessig, Xylol, schwer in Aether und kaltem, leichter in siedendem Alkohol. Aus Benzol erhielt man gelbe, derbe Krystalle, aus Alkohol fast weisse Nädelchen, die bei 189° schmolzen und bei 290° unzersetzt sublimirten.

$C_9H_4J_3N$. Ber. C 21.30, H 0.79, J 75.15.
Gef. » 21.38, » 1.00, » 75.23.

Das Trijodchinolin löst sich in concentrirten Säuren und bildet Salze, die leicht dissociiren.

[1]) V. Meyer und Rupp, diese Berichte 29, 1629.

Das schwefelsaure Salz scheidet sich als hellgelber Krystallbrei aus einer concentrirten Lösung von Trijodchinolin und heisser, concentrirter Schwefelsäure ab.

$C_9H_4J_3N(H_2SO_4)$. Ber. H_2SO_4 16.19. Gef. H_2SO_4 16.07.

Das salzsaure Salz erhält man aus concentrirter, heisser Salzsäure in goldgelben Krystallen, die bereits an der Luft Salzsäure abgeben und mit Alkohol dissociiren. Frisch bereitetes und auf dem Thonteller schnell abgepresstes Salz ergab durch Kochen mit Wasser unter Zusatz von etwas Kalilauge 11 pCt Chlor.

$C_9H_4J_3N(HCl)$. Ber. Cl 6.5. Gef. Cl 11.0.

$C_9H_4J_3N(HCl) + HCl$. Ber. Cl 12.2. Gef. Cl 11.0.

Das Salz scheint also mit einem Molekül Salzsäure zu krystallisiren.

Das Platindoppelsalz wurde erhalten durch Auflösen des Trijodchinolins in heisser, concentrirter Salzsäure und Zusatz einer concentrirten Platinchlorid-Lösung. Beim Erkalten schied sich ein rothgelber, krystallinischer Niederschlag ab, der rasch auf dem Thonteller getrocknet wurde.

$(C_9H_4J_3N.HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 13.66. Gef. Pt 13.46.

Ein Jodmethylat konnte nicht erhalten werden, was auch Claus und Grau[1]) bemerkten, wenn das Jod in Ortho-Stellung zum Stickstoff stand.

Rauchende Salpetersäure bildet mit dem Körper ein Dijod-Nitro-Chinolin, welches auf folgende Weise gewonnen wurde.

2 g Trijodchinolin wurden mit 20 ccm rauchender Salpetersäure auf dem Dampfbade 4—5 Stunden erhitzt, wobei eine deutliche Jodabscheidung bemerkt wurde. Die klare Lösung wurde in Eiswasser eingetragen, der entstandene Niederschlag mit schwefliger Säure behandelt, ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Da eine Analyse keine genauen Resultate lieferte, wurden die Krystalle nochmals mit der zehnfachen Menge rauchender Salpetersäure auf dem Dampfbade erhitzt.

Beim Eintragen dieser Krystalle in die Salpetersäure wurde eine auffallend starke Entwickelung von Stickoxyd beobachtet, was beim ersten Eintragen nicht bemerkt wurde.

Nach fünf Stunden wurde die klare Lösung ebenso behandelt, wie oben. Man erhielt aus Alkohol kleine, hellgelbe Nädelchen. Eine Analyse ergab Dijodnitrochinolin, das bei 203° schmolz und in Form gelber Krystalle sublimirte.

$C_9H_4(NO_2)J_2N$. Ber. N 6.57, J 59.62.
Gef. » 7.04, » 59.60.

[1]) Claus und Grau, Journ. für prakt. Chem. 48, 165.

Durch Erhitzen des Trijodchinolins mit einem Gemenge von gleichen Theilen rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure erhielt man ebenfalls ein

Dijod-nitro-chinolin.

$C_9H_4(NO_2)J_2N$. Ber. N 6.57. Gef. N 6.79.

Oxydation im Rohr bei 210° mit Salpetersäure.

6 Rohre mit je 1 g Trijodchinolin und 10 ccm Salpetersäure (1.12 spec. Gewicht) wurden 2 Stdn. auf 210° erhitzt. Nach dem Erkalten der Rohre war Jod abgeschieden und hatten sich hellgelbe Krystalle gebildet. Die Salpetersäure wurde von den gebildeten Krystallen abfiltrirt, die Krystalle mit schwefliger Säure behandelt, ausgewaschen und mit Alkohol gekocht. Ein Theil derselben löste sich leicht in Alkohol, während der andere Theil ungelöst zurückblieb. Nach mehrmaligem Auskochen wurde der ungelöst bleibende Rückstand aus Eisessig, worin er sich verhältnissmässig leicht löste, umkrystallisirt, und man erhielt hellgelbe Krystalle, die bei 270° schmolzen. Mit concentrirter Schwefelsäure bildeten sie ein schwefelsaures Salz, das mit Wasser dissociirte.

Eine Analyse ergab Trijod-nitro-chinolin.

$C_9H_3J_3(NO_2)N$. Ber. J 69.0, N 5.0.
Gef. » 68.6, » 5.2.

Der in Alkohol leicht lösliche Theil zeigte, nachdem er mit Wasser gefällt und aus wenig Alkohol umkrystallisirt war, den Schmp. 200°. Eine Analyse ergab Dijod-nitro-chinolin.

$C_9H_4J_2(NO_2)N$. Ber. J 59.62. Gef. J 60.0.

Wurden die Rohre länger als zwei Stunden und auch auf höhere Temperatur erhitzt, so schied sich das Jod quantitativ ab und es konnte sonst nur noch Oxalsäure nachgewiesen werden.

Trijod-iso-chinolin.

Das Trijodisochinolin wurde ebenso dargestellt, wie das Trijodchinolin.

20 g schwefelsaures Isochinolin wurden mit 40 g fein gepulvertem Jod vermischt und diese Mischung vorsichtig unter Eiskühlung und Umschütteln in 100 g rauchende Schwefelsäure von ca. 40—50 pCt. Anhydrid eingetragen und 8 Stdn. auf dem Dampfbade erhitzt. Nachdem auch hier der Geruch nach schwefliger Säure fast verschwunden war, wurde der Kolbeninhalt in mit Eisstücken gekühlte schweflige Säure langsam, unter Umrühren eingetragen, worauf sich ein gelber Niederschlag abschied. Man erhielt 40 g Rohmaterial. Aus Alkohol wurden hellbräunliche Nadeln erhalten, die bei 253° schmolzen und bei höherer Temperatur sublimirten.

Die Analyse ergab Trijod-isochinolin.

$C_9H_4J_3N$. Ber. C 21.80, H 0.79, J 75.15.
Gef. » 21.60, » 1.10, » 75.07.

Die Verbindung löst sich in Aether, Benzol und Xylol leichter, als das Trijodchinolin.

Aus concentrirten Säuren scheiden sich beim Erkalten die entsprechenden Salze ab, die mit Wasser dissociiren.

Das salzsaure Salz bildet hellgelbe Nädelchen, das schwefelsaure Salz ebenfalls.

Das salpetersaure Salz erhält man in goldgelben, langen Krystallen.

$C_9H_4J_3N(HNO_3)$. Ber. N 4.9. Gef. N 4.89.

Löst man Trijodisochinolin in heisser, concentrirter Salzsäure und giebt dann Platinchlorid zu, so scheidet sich sofort das Platindoppelsalz ab.

$(C_9H_4J_3N.HCl)_2PtCl_4 + {}^1/_2 H_2O$. Ber. Pt 13.60, H_2O 0.63.
Gef. » 13.68, » 0.60.

Durch Erhitzen des Trijodisochinolins mit einem kleinen Ueberschuss von Jodmethyl, im Rohr 3 Stdn. bei 150°, bildet sich ein hellgelbes Jodmethylat, welches sich bei 280—285° zersetzt. Aus Wasser erhält man es in hellgelben Nädelchen.

$C_9H_4J_3N(CH_3J)$. Ber. J 78.2. Gef. J 77.82.

Rauchende Salpetersäure bildet beim Erhitzen ein Dijod-nitro-isochinolin, welches auf folgende Weise dargestellt wurde:

2 g Trijodisochinolin wurden mit 20 ccm rauchender Salpetersäure auf dem Dampfbade 5 Stdn. erhitzt, der Kolbeninhalt in Eiswasser gegossen, der Niederschlag abfiltrirt, getrocknet und nochmals mit derselben Menge rauchender Salpetersäure 5 Stdn. auf dem Dampfbade erhitzt und dann in mit Eis gekühlte schweflige Säure eingetragen. Der Niederschlag wurde aus Eisessig umkrystallisirt. Man erhielt hellgelbe Nädelchen, die bei 208° schmolzen.

$C_9H_4J_2(NO_2)N$. Ber. J 59.62. Gef. J 59.8.

Dijod-iso-chinolin.

Das Dijodisochinolin wurde als Nebenproduct erhalten bei der Darstellung des Trijodisochinolins und zwar, wenn man eine Schwefelsäure von über 50 pCt. Anhydridgehalt nahm. Man trennt es von dem Trijodisochinolin durch verdünnte, kalte Salzsäure, in der es sich leicht löst, während das Trijodisochinolin zurückbleibt. Durch Wiederholung dieser Manipulation, Fällung mit Ammoniak und Umkrystallisiren aus Alkohol oder Xylol erhält man weisse Nadeln, die bei 151° schmelzen.

$C_9H_5J_2N$. Ber. J 66.6. Gef. J 66.8.

Das Platindoppelsalz krystallisirt in goldgelben Krystallen, Schmp. 300° unter Jodabgabe.

$(C_9H_5J_2N.HCl)_2PtCl_4 + {}^1/_2H_2O$. Ber. H_2O 0.76, Pt 16.62.
Gef. » 0.78, » 16.46.

Dijod-*o*-toluchinolin.

Zur Darstellung des Dijodtoluchinolins wurden 10 g schwefelsaures Toluchinolin mit 20 g fein gepulvertem Jod vermischt und vorsichtig in 50 g rauchende Schwefelsäure von nur ca. 30 pCt. Anhydrid eingetragen und 8 Stunden auf dem Dampf erhitzt, in mit Eis gekühlte schweflige Säure eingetragen, der Niederschlag abfiltrirt und versucht auszuwaschen. Beim Auswaschen bemerkte man, dass sich das gebildete Product in der verdünnten Säure zum Theil löste. Der Niederschlag muss daher erst auf dem Thonteller getrocknet werden. Darauf wurde derselbe mit Alkohol gekocht, wobei sich ein Theil löste, während ein gelber Rückstand blieb. Das alkoholische Filtrat wurde theilweise eingedampft und mit Wasser versetzt, worauf ein weisser, flockiger Niederschlag entstand, der in Form weisser Nadeln aus Xylol krystallisirte und den Schmelzpunkt 171° zeigte. Eine Analyse ergab Dijodtoluchinolin.

$C_9J_2H_4(CH_3)N$. Ber. C 30.38, H 1.77, N 3.55, J 64.30.
Gef. » 30.42, » 2.10, » 3.30, » 64.50.

Mit verdünnten Säuren erhält man die entsprechenden Salze, die mit Wasser dissociiren. Das salzsaure Salz bildet gelbe Nädelchen.

$C_9J_2H_4(CH_3)N(HCl)$. Ber. Cl 8.22. Gef. Cl 8.31.

Das schwefelsaure Salz bildet hellgelbe Nädelchen, das salpetersaure Salz lange, goldgelbe Krystalle.

Das Platindoppelsalz erhält man durch Versetzen einer salzsauren Lösung mit concentrirter Platinchloridlösung als gelben, krystallinischen Niederschlag.

$[C_9J_2H_4(CH_3)N(HCl_2)]PtCl_4 + {}^1/_2H_2O$. Ber. Pt 16.20, H_2O 0.7.
Gef. » 16.08, » 0.7.

Der in Alkohol unlösliche Körper war eine Säure, enthielt Jod und Schwefel. Um ihn rein zu erhalten, wurde der ganze Rückstand in Ammoniak gelöst und mit concentrirter Salzsäure gefällt. Mit Eiswasser wurde die überschüssige Salzsäure ausgewaschen und die Säure aus heissem Wasser umkrystallisirt. Sie fängt bei 270° an, sich zu zersetzen. Die Analyse ergab das Vorliegen einer Dijodtoluchinolinsulfosäure.

$C_9J_2H_4(CH_3)N.SO_3H$. Ber. S 6.5. Gef. S 6.4.

Mit Baryumcarbonat bildet sie ein in heissem Wasser lösliches Baryumsalz, welches in Form weisser Nädelchen krystallisirt.

$[C_9H_4J_2(CH_3)N.SO_3]_2Ba + 1{}^1/_2H_2O$. Ber. Ba 12.6, H_2O 4.7.
Gef. » 12.2, » 4.6

Die Bildung dieser Dijodtoluchinolinsulfosäure kann man vermeiden, wenn man rauchende Schwefelsäure von über 50 pCt. Anhydrid anwendet und ca. 10 Stunden auf dem Dampf erhitzt. Alsdann entsteht fast nur Dijodtoluchinolin, während die Sulfosäure nicht in erheblichen Mengen nachgewiesen werden konnte.

Mit rauchender Salpetersäure erhält man ein Nitroproduct, bei welchem die Nitrogruppe für die Methylgruppe eintritt, also ein Dijodnitrochinolin.

2 g Dijodtoluchinolin wurden mit 20 ccm rauchender Salpetersäure 5 Stunden auf dem Dampf erhitzt, in Wasser eingetragen, der Niederschlag abfiltrirt, getrocknet und nochmals mit 20 ccm rauchender Salpetersäure auf freiem Feuer in leisem Sieden erhalten. Nach 2 Stunden wurde der Kolbeninhalt in mit Eis gekühlte schweflige Säure eingetragen, der Niederschlag abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält kleine, gelbliche Krystalle, die bei 206° schmelzen. Eine Analyse ergab Dijodnitrochinolin.

$C_9H_4J_2(NO_2)N$. Ber. J 59.62. Gef. J 59.36.

Für Dijodnitrotoluchinolin lassen sich nur 57.7 pCt. J berechnen.

Ein Jodmethylat konnte hier ebenfalls nicht erhalten werden.

Durch diese Versuche sind eine Reihe neuer Substitutionsproducte des Chinolins, Isochinolins, Toluchinolins gewonnen worden. Aufgabe weiterer Untersuchungen wird es sein, so weit als möglich die betr. Stellungsnachweise zu führen.

Freiburg i. B., im August 1900.

---

469. H. A. D. Jowett: Ueber die Constitution des Pilocarpins.

(Eingegangen am 11. October.)

Da die HHrn. Pinner und Kohlhammer in zwei neulich veröffentlichten Abhandlungen (diese Berichte 33, 1424, 2357) verschiedene Einwände gegen meine Arbeit erhoben haben, finde ich mich gezwungen, Folgendes mitzutheilen.

Am 1. März habe ich der Chemischen Gesellschaft in London eine Arbeit eingereicht, in der ich die Eigenschaften der Jaborandialkaloïde genau beschrieben habe.

In derselben Abhandlung wurden auch verschiedene vorläufige Experimente erwähnt, mit deren Hülfe ich festgestellt habe, dass die von Hardy und Calmels erhaltenen Resultate, sowie auch deren Schlussfolgerungen vollständig unrichtig sind. Es wurden ebenfalls

die durch Oxydation mit übermangansaurem Kalium erhaltenen, nicht-basischen Producte vorläufigerweise beschrieben, und die weitere Forschung in dieser Richtung vorbehalten. Ein Referat darüber ist in den »Proceedings of the Chemical Society« (16, 49) erschienen und die vollständige Arbeit, welche die Experimentaleinzelheiten, Analysen u. s. w. enthält, wurde einige Wochen später (1. April) in den Transactions (1900, 473) der Gesellschaft veröffentlicht. In ihrer am 28. Mai publicirten Abhandlung haben Pinner und Kohlhammer nur das kurze Referat und nicht die vollständige Arbeit citirt.

Am 7. Juni habe ich eine zweite Abhandlung auf demselben Gebiete der Chemischen Gesellschaft in London eingereicht, die in gleicher Weise, zuerst als kurzes Referat in den Proceedings (16, 123) und später (am 1. Juli) als vollständige Arbeit in den Transactions (1900, 851) publicirt wurde. In der in den Transactions publicirten Abhandlung habe ich die Eigenschaften der durch Oxydation mit übermangansaurem Kalium erhaltenen stickstofffreien Säure genau beschrieben und eine Formel für dieselbe vorgeschlagen. Ich habe auch die anderen Oxydationsproducte identificirt, sowie die Existenz der Gruppen :NH und :NCH_3 in dem Pilocarpinmolekül nachgewiesen.

Es wurde ferner die Entstehung der Isobuttersäure durch Schmelzen des Pilocarpins mit Kali festgestellt, und die Analysen des Silbersalzes der Säure, deren Siedepunkt und andere Eigenschaften angegeben. Trotz alledem haben die HHrn. Pinner und Kohlhammer in ihrer zweiten, am 1. October publicirten Abhandlung (diese Berichte 33, 2357) wieder nur das kurze Referat meiner Arbeit citirt und gegen dieselbe eingewandt, dass ich keine Analysen, Experimentaleinzelheiten u. s. w. angegeben habe. Bei diesem Einwand berücksichtigten die Herren nicht, dass die der Londoner Chemischen Gesellschaft mitgetheilten Arbeiten zuerst nur als kurze Referate in den Proceedings publicirt werden, und erst später als vollständige Abhandlungen in den Transactions erscheinen. In den Proceedings werden nur die erhaltenen Resultate erwähnt, und die experimentellen Einzelheiten für die später erscheinende Abhandlung in den Transactions vorbehalten. In ihrer ausführlichen zweiten Mittheilung haben Pinner und Kohlhammer auch die Darstellung einer stickstofffreien Säure beschrieben, für welche sie eine Formel vorgeschlagen haben, die sich von der meinigen wesentlich unterscheidet.

Die von Pinner und Kohlhammer Pilovinsäure genannte Säure ist ohne Zweifel identisch mit dem von mir schon beschriebenen Product. Auf Grund der Analysenzahlen der Kalium-, Baryum- und Silber-Salze, sowie auch des Aethylesters, schreiben

Pinner und Kohlhammer der Pilovinsäure die Formel $C_8H_{14}O_6$ zu, obgleich sie scheinbar nicht versucht haben, die amorphen Kalium- und Silber-Salze in reinem Zustande zu erhalten.

Nach meinen Versuchen müssen diese nach der von Pinner und Kohlhammer angewandten Methode dargestellten Salze noch mit kleinen Quantitäten von essigsauren Salzen verunreinigt sein, und Pinner und Kohlhammer geben sogar an, dass das von ihnen aus dem Kaliumsalz dargestellte Silbersalz nicht ganz stickstofffrei ist, sondern etwa 0.4 pCt. Stickstoff enthält.

Der Aethylester vom Sdp. 293° (755 mm) ist das einzige Product, das sie einem Reinigungsprocess unterworfen haben; die von ihnen angegebenen Ziffern stimmen auf die Formel eines Diäthylesters, $C_8H_{10}O_5(C_2H_5)_2$, sind aber doch von den von meiner Formel $C_9H_{14}O_4$ verlangten Zahlen nicht sehr entfernt. Für diesen Ester gab ich den Sdp. 299° an.

Es ist schade, dass Pinner und Kohlhammer eine Kritik gegen meine Arbeit erheben, ohne die vollständige Abhandlung gelesen zu haben, sonst hätten sie ersehen können, dass ich den Ester nicht nur im Vacuum, sondern auch unter gewöhnlichem Drucke destillirt habe, bis ein Product mit constantem Siedepunkt erhalten wurde, zu welchem Zwecke ich grosse Quantitäten von werthvollen Materialien verbraucht habe.

Eine Anzahl von Analysen sind in meiner Arbeit angegeben, und sie stimmen ganz genau auf die von meiner Formel verlangten Zahlen.

$C_9H_{14}O_4$.	Ber.	C 58.07,	H 7.53.
$C_{12}H_{20}O_5$.	Ber.	» 59.02,	» 8.20.
Mittel.	Gef.	» 58.26,	» 7.73.

Ferner habe ich die freie Säure, und zwar in reinem Zustande, erhalten. Durch Destillation gereinigt und analysirt ergab sie folgende Zahlen:

$C_7H_{10}O_4$.	Ber.	C 53.16,	H 6.33.
$C_8H_{12}O_5$.	Ber.	» 51.06,	» 6.38.
	Gef.	» 52.48,	» 6.65.

Ich habe auch die Säure titrirt und festgestellt, dass sie ohne Zweifel eine monobasische Lactonsäure ist, was im Einklang mit der Thatsache steht, dass Pilocarpin auch ein Lacton ist, und dass der Lactoncomplex des Alkaloïds in der stickstofffreien Säure noch unverändert vorhanden ist.

Den HHrn. Pinner und Kohlhammer ist es nicht gelungen, die freie Säure zu isoliren, und die Annahme, dass der von ihnen dargestellte Ester der Ester einer zweibasischen Säure sei, wird durch die experimentellen Thatsachen garnicht gestützt. Die lactonartige Natur der Säure wurde von mir durch andere Reactionen

(Einwirkung von PBr_5 u. s. w.) nachgewiesen. Die Baryum- und Silber-Salze wurden auch von mir dargestellt. Da es mir aber nicht gelungen war, die Reinheit derselben festzustellen, habe ich die Analysenzahlen nicht publicirt.

Zum Schlusse möchte ich hinzufügen, dass die Hauptschwierigkeit der Untersuchung in der Darstellung der verschiedenen Producte in reinem Zustande bestand; ich habe keine Resultate publicirt, ohne mich zuerst überzeugt zu haben, dass ich ganz reine Substanzen in Händen hatte.

London, 9. October 1900.

---

470. Julius Dünkelsbühler: Ueber Hydrinden.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 9. October.)

Seit einiger Zeit bin ich mit einer Bearbeitung des Hydrindens beschäftigt.

Eine Veröffentlichung der bisher gewonnenen Resultate war bisher nicht beabsichtigt, doch sehe ich mich durch eine kürzlich erschienene Publication von J. Moschner[1]) veranlasst, wenigstens ganz kurz den Weg zu skizziren, welchen ich beschritten habe und weiter zu verfolgen gedenke.

Ich bin bei meiner Untersuchung einerseits von hydrindensulfosaurem Natrium, andererseits von reinem Hydrinden ausgegangen.

Beide Präparate wurden von der Actiengesellschaft für Theer- und Erdöl-Industrie in Berlin bezogen.

Die Alkalischmelze des hydrindensulfosauren Natriums ergab mir das inzwischen von Moschner (l. c.) beschriebene Oxyhydrinden. Ich möchte den Angaben Moschner's nur hinzufügen, dass ich die beste Ausbeute erhielt, wenn ich die Schmelze $^3/_4$ Stunden lang auf 290—300° hielt.

Das Oxyhydrinden habe ich, noch bevor die citirte Abhandlung erschien, der Nitrirung unterworfen, und zwar habe ich die Methode angewendet, welche gewöhnliches Phenol in ein Gemenge von *o*- und *p*-Nitrophenol verwandelt.

Je 2 g fein gepulvertes Oxyhydrinden wurden in ein mit Wasser gekühltes Gemisch von 3.6 g Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.38 und 8 g Wasser langsam unter Schütteln eingetragen. Das dabei erhaltene dunkle Oel wurde von der Säure abgetrennt, mit Wasser

[1]) Diese Berichte 33, 737.

gewaschen und dann mit Wasserdampf destillirt. Es ging ein gelbes, im Kühler erstarrendes, dem *o*-Nitrophenol ähnliches Oel über, das aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt wurde und bei der Analyse die für Mononitrooxyhydrinden berechneten Zahlen lieferte:

$C_9H_9NO_3$. Ber. C 60.37, H 5.16, N 7.98.
Gef. » 60.33, » 5.03, » 7.82.

Die Verbindung schmilzt bei 40°, ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol und Petroläther, fast unlöslich in Wasser.

Aus dem bei der Wasserdampfdestillation im Destillirkolben bleibenden, dunklen, harzigen Rückstande konnte bisher ein krystallisirtes Product nicht isolirt werden.

Durch Reduction des Nitrooxyhydrindens mit Zinn und Salzsäure in üblicher Weise wurde ein Monoamidooxyhydrinden erhalten, welches aus der vom Zinn befreiten, eingedampften Reductionsmischung durch concentrirte Salzsäure in Form des krystallisirten salzsauren Salzes abgeschieden wurde.

Durch Soda wurde das freie Amidophenol aus der wässrigen Lösung seines salzsauren Salzes in farblosen, glänzenden Nädelchen gefällt. Es ist ziemlich leicht löslich in Alkohol und heissem Benzol, schwer in kaltem Benzol, Wasser und in Petroläther und schmilzt bei 184° unter theilweiser Zersetzung.

Für die Analyse wurde es aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther umkrystallisirt.

$C_9H_{11}NO$. Ber. C 72.54, H 7.30.
Gef. » 72.45, » 7.38.

Die Nitrirung des Hydrindens wurde unter verschiedenen Bedingungen versucht. Zunächst arbeitete ich mit Gemischen von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure, ohne ein brauchbares Resultat zu erhalten. Das Hydrinden ist zu leicht sulfurirbar, um auf diesem Wege ein Nitrohydrinden zu liefern. Mit besserem Erfolge wurde die Nitrirung mit concentrirter Salpetersäure allein, unter Innehaltung möglichst niedriger Temperaturen, ausgeführt.

Reines Hydrinden wurde unter mechanischem Rühren in die 5-fache Menge Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.52, welche auf $-10°$ abgekühlt war, tropfenweise eingetragen. Das Reactionsgemisch wurde auf Eis gegossen, das abgeschiedene Oel möglichst rasch mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit Sodalösung gewaschen, mit Kaliumcarbonat getrocknet und der Aether abdestillirt. Aus 10 g Hydrinden wurden 14 g rohe Nitroverbindung erhalten, die mindestens vier verschiedene Bestandtheile enthielt. Durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf wurde das Rohproduct in einen flüchtigen und einen nicht flüchtigen Theil getrennt.

Beide Fractionen lieferten bei der sauren Reduction je ein schwer lösliches und ein leicht lösliches, salzsaures Amin.

Mit der Untersuchung dieser Amine, wie auch der Nitroverbindungen, aus welchen sie entstehen, bin ich noch beschäftigt und gedenke später zusammenhängend über die Ergebnisse zu berichten.

Technologisches Institut der Universität Berlin.

---

471. Ernst Täuber und Franz Walder: Ueber Bismarckbraun. III.

(Eingegangen am 9. October.)

Unseren früheren beiden Mittheilungen über den gleichen Gegenstand[1]) wollen wir heute noch einige Angaben über die quantitative Zusammensetzung verschiedener Vesuvine und über die tinctoriellen Eigenschaften der einzelnen Bestandtheile des Farbstoffs hinzufügen.

Die Bestimmungen wurden durch fractionirte Extraction der betreffenden Farbstoffbasen mittels Benzol im Soxhlet'schen Apparate und Krystallisation der einzelnen Fractionen bewirkt. Das am leichtesten lösliche Triamidoazobenzol ging zuerst in Lösung und krystallisirte daraus in grösseren Krystallen, die sich durch Auslesen von dem Phenylendisazo-*m*-phenylendiamin trennen liessen. Später ging reine Disazobase in Lösung.

Da die im Extractionsapparate bleibende Base sich nach einiger Zeit zusammenballte, so wurde sie immer nach Verlauf eines Tages wieder getrocknet und fein zerrieben, um dann von Neuem extrahirt zu werden. Schliesslich wurde sie, um sie noch mehr zu lockern und dadurch dem Lösungsmittel leichter zugänglich zu machen, durch Salzsäure so weit wie möglich wieder in Lösung gebracht, aus der erkalteten Lösung mit Soda gefällt, abgesaugt, im Vacuum getrocknet und nun weiter erschöpfend mit Benzol extrahirt. Ein Theil blieb ungelöst. Auch die Salzsäure liess, wie angedeutet, eine gewisse Menge in Benzol unlöslicher Substanz zurück, sodass also neben Triamidoazobenzol und Phenylendisazo-*m*-phenylendiamin noch eine benzolunlösliche, basische und eine benzolunlösliche, nicht ausgesprochen basische Substanz in dem rohen Bismarckbraun aufgefunden wurden.

Beide benzolunlöslichen Bestandtheile konnten nicht in krystallisirten Zustand gebracht werden, weshalb wir über ihre Zusammensetzung keine bestimmten Angaben machen können. Einige Analysen der basischen Substanz zeigen, dass diese nur wenig Sauerstoff ent-

[1]) Diese Berichte 30, 2111 und 2899.

hält (C 62.6, 63.1, H 5.2, 4.8, N 29.5, 27.1); es dürfte daher im Wesentlichen die nichtbasische Substanz sein, welche aus der mit ausgesprochener Stickstoffentwickelung verbundenen Nebenreaction bei der Farbstoffdarstellung resultirt. Diese nichtbasische oder wenigstens sehr schwach basische Substanz wird durch den Farbstoff selbst in nicht unbeträchtlicher Menge in Lösung gehalten; denn sie findet sich auch in derjenigen Rohbase, welche aus einer filtrirten Farbstofflösung gefällt wird.

Zweifellos ist diese Substanz auch nicht ohne Einfluss auf die mit Bismarckbraun hervorgebrachten Färbungen. Wahrscheinlich ist ihr Einfluss ein ungünstiger, und die Bildung der Substanz bei der Farbstoffdarstellung daher möglichst zu vermeiden.

Einige gute Handelsmarken von Bismarckbraun lieferten uns bei einer Reihe von Bestimmungen folgende Zahlen:

Je 100 g Rohbase enthielten

Triamidoazobenzol . . .	kleine Menge (nicht gewogen)	8.0	kleine Mengen (nicht gewogen)		
Phenylendisazo-*m*-phenylendiamin	70.5	65.3	63.6	67.4	68.4
Benzolunlösliche Farbbase .	15.4	17.3	19.7	19.6	19.0
Säureunlösliche und theerartige Rückstände . .	kleine Menge (nicht gewogen)	7.0	kleine Menge (nicht gewogen).	5.5	7.0

Eine von uns selbst, unter Anwendung von 3 Mol. *m*-Phenylendiamin, 4 Mol. Salzsäure und der zur vollständigen Umwandlung des *m*-Phenylendiamins in Farbstoff gerade erforderlichen Menge Natriumnitrit, im Laboratorium hergestellte Bismarckbraunbase zeigte folgende Zusammensetzung:

Triamidoazobenzol 2.5 pCt.; Phenylendisazo-*m*-phenylendiamin 74 pCt.; benzolunlösliche Base 10.5 pCt.; säureunlöslicher Rückstand 6.7 pCt.

Ueberall macht somit das Phenylendisazo-*m*-phenylendiamin bei Weitem die Hauptmenge der Rohbase aus; es ist also, wie früher bereits ausgesprochen wurde, als der wesentlichste Bestandtheil des Farbstoffs anzusehen.

Verwendet man bei der Darstellung von Bismarckbraun das zweifach salzsaure *m*-Phenylendiamin, so resultirt ein Farbstoff, welcher gar kein Triamidoazobenzol enthält. Nebenbei gesagt ist die Ausbeute an Farbstoff in diesem Falle sehr viel schlechter als bei Anwendung von 4 Mol. Salzsäure auf 3 Mol. Diamin, und die Farbstoffbildung ist von einer ungewöhnlich starken Stickstoffentwickelung begleitet.

Diese Berichte 33, 2116 ff.

Wie man hieraus und noch mehr aus unserer kürzlich gemachten Mittheilung[1]) über die directe Nitrosirung des *m*-Phenylendiamins ersieht, ist der Reactionsverlauf bei der Darstellung des Bismarckbrauns in ganz aussergewöhnlichem Maasse von den Arbeitsbedingungen abhängig: Ein Ueberschuss an Salzsäure führt in erheblichem Grade Nebenreactionen herbei, und ein plötzliches Eintragen der Nitritlösung bei sonst gleichen Arbeitsbedingungen bewirkt, dass etwa der vierte Theil des verwendeten *m*-Phenylendiamins, statt in Farbstoff überzugehen, im Kerne nitrosirt wird.

Diese Nitrosirung findet höchst wahrscheinlich in beschränktem Maasse bei der Darstellung des Farbstoffs immer statt. So theilte uns Hr. R. Hirsch kürzlich mit, dass er bei der Fabrication von Bismarckbraun in einer englischen Fabrik das Nitroso-*m*-phenylendiamin als ein unbequemes Nebenproduct von unbekannter Natur regelmässig beobachtet habe.

Ein weiteres, wahrscheinlich regelmässig auftretendes Nebenproduct bei der technischen Darstellung des Farbstoffs ist das Azimidobenzol, welches seine Entstehung dem in dem technischen *m*-Phenylendiamin enthaltenen *o*-Phenylendiamin verdankt. Wir konnten aus den Mutterlaugen des Farbstoffs durch Ausschütteln mit Aether 2—4 pCt. des angewandten Diamins an ziemlich reinem, krystallisirten Azimidobenzol isoliren. Diese Beobachtung ist natürlich keineswegs überraschend, da man ja längst weiss, dass bei der Dinitrirung des Benzols nicht ausschliesslich die *m*-Verbindung, sondern auch kleine Mengen der Isomeren entstehen, und da die Reindarstellung der *m*-Verbindung aus ökonomischen Gründen unterbleiben muss.

Zum coloristischen Vergleich wurden die drei isolirten, basischen Bestandtheile des Bismarckbrauns in ihre salzsauren Salze umgewandelt und sowohl auf ungebeizte, wie auch auf tannin-brechweinsteingebeizte Baumwolle gefärbt.

Das Triamidoazobenzol färbt ungebeizte Baumwolle fast garnicht, gebeizte in gelblich-braunen Tönen an; die beiden anderen Bestandtheile färben ungebeizte Baumwolle ziemlich kräftig braun, gebeizte röthlich-braun. Das Phenylendisazo-*m*-phenylendiamin erzeugt wesentlich reinere Töne, als der Farbstoff, welcher die benzolunlösliche Base enthält. Im Uebrigen aber zeigen diese beiden Farbstoffe grosse Aehnlichkeit unter einander.

Zweifellos ist das Phenylendisazo-*m*-phenylendiamin wegen seiner kräftigen Affinität zur Pflanzenfaser und wegen der Schönheit und Reinheit der damit erzeugten Färbungen der werthvollste Bestandtheil des technischen Bismarckbrauns.

Technologisches Institut der Universität Berlin.

472. B. Kühn: Eine neue Reaction des Phosgens.

(Eingegangen am 12. October.)

Die bis jetzt bekannten Reactionen des Phosgens verlaufen in zwei Richtungen; einmal beruhen sie auf der Affinität des Chlors zu Wasserstoff- oder Metall-Atomen in hydroxylhaltigen Körpern, Aminen, Kohlenwasserstoffen und metallorganischen Verbindungen; zweitens finden sie ihren Ausdruck in der Neigung des Phosgens zum Uebergange in Kohlensäure bei der Einwirkung auf Aldehyde, Ketone und Säureamide, wobei deren Carbonyl-Sauerstoff durch Chlor ersetzt wird.

In Gemeinschaft mit W. Spindler[1]) und P. v. Gartzen[2]) habe ich nun gefunden, dass Phosgen im Stande ist, die Bindung zwischen Kohlenstoff und tertiärem Amin-Stickstoff zu lösen; die hierbei frei werdenden Valenzen werden durch die Bruchstücke des Phosgens $>CO$ und $\dot{C}l\,\dot{C}l$ gesättigt. Dieser Vorgang hat mit der Hydrolyse grosse Aehnlichkeit und hängt vielleicht mit der Ionisirbarkeit des Phosgens in Lösungen zusammen; wir haben ihn studirt an den Acetyl-Verbindungen des *o*-, *m*- und *p*-Amidobenzylpiperidins, welche durch Phosgen schon bei gewöhnlicher Temperatur folgendermaassen gespalten werden:

$$2\,CH_3CO.NH.C_6H_4.CH_2.NC_5H_{10} + COCl_2 = 2\,CH_3CO.NH.C_6H_4.CH_2.Cl + CO(NC_5H_{10})_2.$$

Diese Spaltung führt zu den meines Wissens noch nicht bekannten, sehr reactionsfähigen, acetylirten *o*-, *m*- und *p*-Amidobenzylchloriden, deren Synthese bisher von anderer Seite — wenigstens betreffs der *o*-Bromverbindung — vergeblich angestrebt wurde.

So erhielten Gabriel und Posner[3]) durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf *o*-Amidobenzylbromid statt des erwarteten Acetylderivates das isomere *p*-Methylphenpentoxazol-Hydrobromat.

Dass die Spaltung der acetylirten Amidobenzylpiperidine nicht durch Salzsäure (etwa als Verunreinigung des Phosgens oder als Product einer Nebenreaction) bewirkt und die Bildung des Dipiperidylcarbamids erst in zweiter Linie durch frei gewordenes Piperidin und Phosgen hervorgerufen wird, geht aus der Einwirkung von gasförmiger Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur auf genannte Acetylverbindungen hervor, wobei nur deren Hydrochlorate gebildet werden.

Die acetylirten Amidophenylpiperidine zeigen diese Spaltungsreactionen nicht; ebensowenig konnte das sonst so leicht hydrolysir-

---

[1]) W. Spindler, Inaugural-Dissertation, Erlangen 1898.

[2]) P. v. Gartzen, Inaugural-Dissertation, Erlangen 1898.

[3]) Gabriel und Posner, diese Berichte 27, 3509.

bare Benzoylpiperidin zerlegt werden; Bedingung ist also die Bindung des Piperidin-Stickstoffes an sauerstofffreien Methan-Kohlenstoff.

Hr. Ed. Bry hat auf meine Veranlassung das Studium dieser Reaction auf andere Verbindungen ausgedehnt.

---

o-Acetylamidobenzylpiperidin, $CH_3CO.NH.C_6H_4.CH_2.NC_5H_{10}$.

o-Amidobenzylpiperidin (1 g), nach Lellmann und Pekrun[1]) bereitet, wird mit Essigsäureanhydrid (3 g) übergossen. Wenn die heftige Erwärmung nachgelassen, wird eine halbe Stunde auf dem Wasserbade digerirt und die dunkle Flüssigkeit in kaltem Wasser klar gelöst. Natronlauge scheidet die neue Verbindung als Oel ab. Durch Ausäthern und Umkrystallisiren des festen Aether-Rückstandes aus Ligroïn erhält man kleine, weisse Nadeln. Schmp. 76° (uncorr.). Leicht löslich in Säuren und den gewöhnlichen Lösungsmitteln, schwer in Wasser.

$C_{14}H_{20}N_2O$. Ber. C 72.41, H 8.62, N 12.06.
Gef. » 71.98, » 8.86, » 12.49.

Einwirkung von Phosgen auf *o*-Acetylamidobenzylpiperidin.

o-Acetylamidobenzylpiperidin (2.5 g) wird in 30 g trocknem Chloroform gelöst, mit 10 ccm toluolischer, 20-procentiger Phosgenlösung vermischt und unter Chlorcalciumverschluss sich selbst überlassen. Nach 24 Stdn. ist der Phosgengeruch vollständig verschwunden; nun wird mit weiteren 10 ccm Phosgenlösung versetzt und nach abermals 24 Stdn. von einem rothbraunen, zähflüssig abgeschiedenen Oel (vorwiegend salzsaures Dipiperidylcarbamid) abfiltrirt und im Wasserbade zur Hälfte eingeengt. Beim Erkalten scheiden sich kleine, weisse Nadeln ab, welche aus Benzol umkrystallisirt werden. Schmelzpunkt 114°.

Die Analyse deutet auf

o-Acetylamidobenzylchlorid, $Cl.CH_2.C_6H_4.NH.COCH_3$.

$C_9H_{10}NOCl$. Ber. C 58.85, H 5.44, N 7.62, Cl 19.34.
Gef. » 58.96, » 5.92, » 7.52, » 18.72.

Beim Aufbewahren im geschlossenen Gefäss verwandelt sich die Verbindung in einen braunen Syrup, welcher beim Oeffnen des Gefässes Salzsäuredämpfe ausstösst. Die Structur dieses Körpers ergiebt sich aus seinem Verhalten gegen Piperidin. Beim Erhitzen einer benzolischen Lösung des Chlorids mit der doppelt molekularen Menge Piperidin erhält man neben salzsaurem Piperidin das oben

[1]) Lellmann und Pekrun, Ann. d. Chem. 259, 40–61.

beschriebene, bei 76° schmelzende *o*-Acetylamidobenzylpiperidin glatt zurück, wenn man die Benzollösung eindampft und den öligen Rückstand aus Ligroïn umkrystallisirt.

Das Dipiperidylcarbamid wurde aus seiner salzsauren Lösung durch Natronlauge und Ausäthern als zähflüssiger Syrup erhalten, der nicht erstarren wollte. Wallach und Lehmann[1]) gewannen zuerst diese Verbindung aus Piperidylcarbaminsäurechlorid und Piperidin in fester Form vom Schmp. 42—43°.

Wir sahen daher von einer Analyse ab, konnten aber die Verbindung leicht bei der Hydrolyse mit kochender Natronlauge durch ihre Spaltungsproducte, Kohlensäure und Piperidin, identificiren.

p-Acetylamidobenzylpiperidin-Acetat, $CH_3CO.NH.C_6H_4.CH_2.NC_5H_{10},C_2H_4O_2$.

p-Amidobenzylpiperidin (10 g), nach Leltmann und Pekrun[2]) gewonnen, wird mit der gleichen Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid übergossen. Beim Erkalten erstarrt die flüssige Reactionsmasse drusenartig und wird aus Benzol in kleinen, undeutlichen, rhombischen Krystallen erhalten. Schmp. 114°.

$C_{16}H_{24}N_2O_3$. Ber. C 65.75, H 8.21, N 9.58.
Gef. » 66.19, » 8.43, » 9.38.

p-Acetylamidobenzylpiperidin wird aus der wässrigen Lösung seines essigsauren Salzes durch Natronlauge und Umkrystallisiren aus Benzol durch Zusatz von Ligroïn in Blättchen gewonnen. Schmp. 146°.

$C_{14}H_{20}N_2O$. Ber. N 12.06. Gef. N 12.12.

Einwirkung von Phosgen auf *p*-Acetylamidobenzylpiperidin.

p-Acetylamidobenzylpiperidin (5 g), in 50 g trocknem Chloroform gelöst, wird, mit 20 ccm 20-procentiger toluolischer Phosgenlösung vermischt, 24 Stdn. unter Chlorcalciumverschluss sich selbst überlassen. Nachdem weitere 20 ccm Phosgenlösung wiederum 24 Stdn. eingewirkt haben, wird von ausgeschiedenem, salzsaurem Dipiperidylcarbamid abfiltrirt und die Lösung auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des Phosgengeruches eingeengt; beim Erkalten scheidet sich das erwartete, aus Benzol in flachen, zugespitzten, rhombischen Nadeln zu erhaltende *p*-Acetamidobenzylchlorid aus. Schmp. 155°.

$C_9H_{10}NOCl$. Ber. C 58.85, H 5.44, N 7.62, Cl 19.34.
Gef. » 58.77, » 6.01, » 7.69, » 18.67.

[1]) Wallach und Lehmann, Ann. d. Chem. 237, 250.
[2]) Leltmann und Pekrun, loc. cit.

Beim Erhitzen mit Piperidin in Benzollösung geht es wieder leicht in *p*-Acetylamidobenzylpiperidin vom Schmp. 146° über.

p-Acetylamidobenzylpiperidin-Hydrochlorat entsteht beim Einleiten trocknen Salzsäuregases in eine benzolische oder ätherische Lösung der Acetylbase und wird aus Alkohol-Aether in rundlichen Krystalldrusen erhalten. Schmp. 218°.

$C_{14}H_{21}N_2OCl$. Ber. N 10.42. Gef. N 10.27.

m-Acetylamidobenzylpiperidin wird ebenso wie die *p*-Verbindung aus dem von Lellmann zuerst gewonnenen *m*-Amidobenzylpiperidin mit Essigsäureanhydrid dargestellt. Es bildet weisse, glänzende Nädelchen aus Benzol Ligroïn. Schmp. 95°.

$C_{14}H_{20}N_2O$. Ber. C 72.41, H 8.62, N 12.06.
Gef. » 72.72, » 8.62, » 11.98.

m-Acetylamidobenzylchlorid wird aus vorstehend beschriebenem Piperidinderivat und Phosgen in derselben Weise gewonnen, wie die isomere *p*-Verbindung. Zu bemerken ist nur, dass beim Eindampfen der ursprünglichen Phosgen-Chloroform-Lösung das Rohproduct sich ölig abscheidet; wird aber das Oel mit Wasser verrührt, so resultirt festes *m*-Acetylamidobenzylchlorid, welches aus Benzol-Ligroïn in Nadeln vom Schmp. 89° krystallisirt.

$C_9H_{10}NOCl$. Ber. C 58.85, H 5.44, N 7.62.
Gef. » 58.97, » 5.53, » 7.62.

o-Acetylamidophenylpiperidin. Essigsäureanhydrid (8 g) wirkt auf *o*-Amidophenylpiperidin (5 g) von Lellmann unter starker Erwärmung ein. Natronlauge scheidet aus dem in Wasser gelösten Reactionsproduct die Acetylbase ölig ab; ihre ätherische Lösung hinterlässt ein dunkelgrünes Oel, welches nicht erstarrt. Beim schnellen Destilliren unter gewöhnlichem Druck geht bei 340° ein hellgelbes Oel über, welches, ohne zu erstarren, im Exsiccator dunklere Farbe annimmt. Die Analyse weist auf die erwartete Acetylverbindung hin.

$C_{13}H_{18}N_2O$. Ber. C 71.55, H 8.25.
Gef. » 71.67, » 8.33.

Einwirkung von Phosgen auf *o*-Acetylamidophenylpiperidin.

Hierbei bildet sich das entsprechende Amidchlorid, welches unter Verlust von Salzsäure in ein Imidchlorid übergeht; Letzteres wurde nicht isolirt, sondern durch Anilin in das Aethenyldiphenylpiperidylamidin übergeführt:

$$CH_3CO.NH.C_6H_4.NC_5H_{10} \longrightarrow CH_3.CCl_2.NH.C_6H_4.NC_5H_{10}$$
$$\longrightarrow CH_3.CCl{:}N.C_6H_4.NC_5H_{10}$$
$$\longrightarrow CH_3.C(NH.C_6H_5){:}N.C_6H_4.NC_5H_{10}$$

o-Acetylamidophenylpiperidin (4 g), in 20 g Chloroform gelöst, wird mit 16 ccm toluolischer Phosgenlösung vermischt; unter schwacher Erwärmung beginnt aus dem unter Chlorcalciumverschluss befindlichen Gemisch langsame Kohlensäureentwickelung. Am nächsten Tage wird 4 Stdn. auf 40° erwärmt und dann bei Wasserbadhitze das etwa noch vorhandene Phosgen vertrieben. Nach Zusatz von überschüssigem Anilin (5 g) wird 1 Std. auf dem Dampfbade erhitzt. Die salzsaure Lösung des syrupösen Rückstandes wird ausgeäthert und dann mit Natronlauge alkalisch gemacht; man erhält hierbei ein Gemenge von Anilin und dem neuen Amidin; Ausäthern und 5-stündiges Erhitzen des Aether-Rückstandes auf 100° liefert eine beim Erkalten erstarrende Masse, welche aus Alkohol (96-proc.) in hellbraunen Nadeln erhalten wird. Schmp. 135°.

$C_{19}H_{23}N_3$. Ber. C 77.81, H 7.84. N 14.33.
Gef. » 77.45, » 8.09, » 14.40.

Das Amidin bildet gut krystallisirende Salze, wie z. B. ein Hydrochlorat, Pikrat und Platinat.

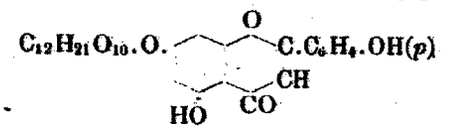
Phosgen hat also den Piperidinrest vom Benzolkern nicht abgespalten.

Berlin. Dr. Kühn's Laboratorium.

473. E. Vongerichten: Ueber Apiin.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

In meiner letzten Mittheilung über Petersilienglucoside[1]) wird für Apiin die folgende Constitutionsformel in Vorschlag gebracht:



Nach der schönen Synthese des 1.3.4'-Trioxyflavons und dessen Identificirung mit Apigenin durch J. Czajkowski, St. von Kostanecki und J. Tambor[2]) sind die Beweise für die Berechtigung dieser Annahme leicht zu erbringen. Es handelt sich hier nur noch um die Frage nach der Stellung des Zuckerrestes am Apigenin. In Letzterem lassen sich nach A. G. Perkin[3]) zwei von den drei vorhandenen Hydroxylen alkyliren, das dritte Hydroxyl in Orthostellung zur Carbonyl-Gruppe widersteht, entsprechend den früheren Beobachtungen von

[1]) Diese Berichte 33, 2334. [2]) Diese Berichte 33, 1988.
[3]) Journ. Chem. Soc. 71, 805.

von Kostanecki und Dreher[1]) in analogen Fällen, der Alkylirung. Apiin giebt nun bei der Methylirung im Wesentlichen ein Monoderivat, das noch ein stark gelb gefärbtes Natriumsalz liefert. Nach Abspaltung des Zuckerrestes erhält man einen Apigeninmonomethyläther, der sich durch Aetzkali in Phloroglucin und Anissäure spalten lässt. Dieses Methylapigenin ist daher nicht im Phloroglucin-, sondern im Phenol-Rest methylirt, es ist 1.3 Dioxy-4'-methoxyflavon. Im Apiin sind also zwei freie Hydroxyle enthalten, die in verschiedenen Kernen stehen und von denen das eine im Phloroglucinrest in Orthostellung zur Carbonyl-Gruppe sich befindet. Aus diesem Nachweis ergiebt sich die Richtigkeit der eingangs erwähnten Formel für Apiin.

Als Nebenproduct bei der Methylirung des Apiins wurde ein neues Glucosid erhalten:

$$C_6H_{11}O_5.O.C_6H_2(OCH_3)<\begin{matrix}O\\CO\end{matrix}>C_2H.C_6H_4.OCH_3,$$

die Glucoseverbindung eines 1.4'-Dimethoxy-3-Oxyflavons.

Bemerkenswerth erscheint eine gewisse Beziehung, welche die bisher näher untersuchten Bestandtheile der Petersilie in ihrer Constitution unter einander zeigen. Ich stelle dieselben in Folgendem zusammen:

Oxyapiinmethyl-
äther, $C_{12}H_{11}O_{10}.O.C_6H_2(OH)<\begin{matrix}O\\CO\end{matrix}>C_2H.C_6H_3(OCH_3)OH$;

Apiin. $C_{12}H_{21}O_{10}.O.C_6H_2(OH)<\begin{matrix}O\\CO\end{matrix}>C_2H.C_6H_4.OH$;

Apiol . . . . . $C_3H_5.C_6H(O_2CH_2)(OCH_3)_2$;

Körper aus Petersilienöl[2]) . . . . $C_3H_5.C_6H_2(O_2CH_2)(OCH_3)$.

Denkt man sich die beiden Glucoside an der durch den Strich angedeuteten Stelle in zwei Theile zerlegt, wie es ungefähr der von Kostanecki'schen Synthese des Apigenins entsprechen würde, so findet man auf der linken Seite einen Rest, wie er beim Abbau der Stärke sich bilden kann, rechts dagegen Phenole, durch die Kohlenstoffkette C_3 mit dem phloroglucinhaltigen Zuckerreste in theilweiser ätherartiger Bindung stehend. Leitet man beide Glucoside von der Stärke ab, so erscheinen sie als Stärkereste, die auf der einen Seite ziemlich intact, auf der anderen Seite völlig verändert sind. Diese, in mehrwerthige Phenole verwandelten Theile des Stärkemehls, haben aber unverkennbar etwas sehr Wesentliches mit Apiol und dem anderen oben genannten Ausscheidungskörper gemeinsam, nämlich das Kohlenstoffskelett $.C_6.C_3.$. Werden Apiol und Apigenin

[1]) Diese Berichte 26, 71.

[2]) C. Bignami und G. Testoni, Gazz. chim. ital. 30, I, 240; Chem. Centralblatt 1900, 975.

durch intramolekulare Condensation im Stärkemehlmolekül gebildet, so dürfte ihr Kohlenstoffskelett unter gleichen Bedingungen nach denselben Reactionen entstanden sein. Durchaus ausgeschlossen erscheint jedenfalls die Annahme, dass Apiol aus Apigenin oder Letzteres aus jenem in der Pflanze sich bilden könne, angesichts der trotz des gemeinschaftlichen Kerns sehr verschiedenen, chemischen und physikalischen Eigenschaften beider Körper.

Dagegen scheint es wohl des Hinweises werth, dass nicht nur Apiol und Apigenin unter den Pflanzenstoffen dieses Kohlenstoffskelett $.C_6.C_3.$ gemeinsam haben. Dasselbe findet sich in einer ausserordentlich grossen Zahl von Spaltungsproducten aus Glucosiden wieder und andererseits, wie im Apiol, bekanntlich in einer grossen Menge von Körpern, die ebenfalls aus den Secreten der Pflanzen gewonnen werden. In den Glucosiden hängt an dieser Kohlenstoffgruppe $.C_6.C_3.$ ätherartig gebunden, entweder durch Vermittelung des Phloroglucins oder direct, der Zuckerrest entweder am Benzolkern oder an der C_3-Gruppe. Zu den Glucosiden mit der Gruppe $.C_6.C_3.$ gehören also vor Allem natürlich alle vom Flavon sich ableitenden: Quercitrin, Xanthorhamnin, Fustin, Rutin u. s. w., ferner Naringin (*p*-Cumarsäure), Hesperidin (Isoferulasäure), Aesculin (Dioxycumarin), Daphnin (Dioxycumarin), Fraxin (Trioxycumarin), Iridin, Coniferin, Phloridzin, andere, wie Salicin und Populin, liefern Spaltungskörper, die sich von Körpern mit der Gruppe $.C_6.C_3.$ ableiten lassen. Es liegt nahe, einen genetischen Zusammenhang aller dieser Körper auf Grund dieser gemeinschaftlichen Gruppe zu vermuthen.

Die oben genannten Bestandtheile der Petersilie finden sich in den einzelnen Theilen der Pflanze, Kraut und Samen, zusammen gleichzeitig vor, aber in wechselndem Mengenverhältniss. Wenigstens ist für die beiden Glucoside sicher, dass Oxyapiinmethyläther im Wesentlichen im Kraut und nur in geringer Menge im Samen sich vorfindet, während Apiin aus dem Kraut und in ziemlich reinem Zustande aus dem Samen gewonnen werden kann. Das im Handel befindliche Apiin (Merck, Darmstadt und Schuchardt, Görlitz) wird aus Samen dargestellt. Das Apiin wird also als Reservestoff im Samen angehäuft, es besteht zu fast 55 pCt. aus einem Disaccharid, während der Oxyapiinmethyläther, vielleicht grösserer Löslichkeit halber, vorher verbraucht wird. Mit der Untersuchung des Disaccharids des Apiins bin ich augenblicklich beschäftigt.

Methylirung des Apiins.

Die Methylirung des Apiins (Merck) wurde unter verschiedenen Bedingungen ausgeführt. 5 g Apiin wurden mit 0.4 g Natrium (2 Natrium auf 1 Apiin), gelöst in Methylalkohol, und etwas über-

schüssigem Jodmethyl 3 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Der anfangs entstehende gelbe Niederschlag löst sich nach 1½—2-stündigem Kochen auf. Nach dem Erkalten scheidet sich ein gelatinöses, intensiv gelb gefärbtes Natriumsalz ab. Dasselbe löst sich nicht in der Kälte, wohl aber beim Erwärmen in Wasser auf und scheidet sich beim Erkalten in gelben, gelatinösen Massen wieder aus, auch Zusatz von Natriumcarbonat, das Apiin leicht löst, hält das methylirte Product nicht in Lösung. Zusatz von wenig Essigsäure oder Einleiten von Kohlensäure bewirkt Entfärbung der gelben Lösung. Mit Apiin hat das methylirte Apiin die Eigenschaft gemein, dass die intensiv gelbe Farbe der Lösung in Natriumcarbonat auf Zusatz von etwas Natronlauge in Blassgelb umschlägt, doch scheint die Farbenänderung nicht so stark zu sein, wie bei Ersterem. Der Apiinmethyläther hat noch die grosse Gelatinirfähigkeit des Apiins. Einen Körper mit den gleichen Eigenschaften erhält man auch, wenn man die Versuchsbedingungen dahin ändert, dass man starken Ueberschuss von Aetzkali und Jodmethyl anwendet. 10 g Apiin wurden mit 4—5 g Aetzkali in verdünnter, methylalkoholischer Lösung und 20 g Jodmethyl 6 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Die gelbe Farbe der Lösung war ziemlich verschwunden. Nach dem Erkalten schieden sich weisse, derbe, kleine Nadeln ab. Der Körper zeigte zuerst den Schmp. 145°, beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol stieg derselbe auf 185° und so blieb er auch ziemlich constant beim fractionirten Krystallisiren, trotzdem kann ich den Schmelzpunkt des methylirten Apiins nicht mit Sicherheit angeben, da andere Methylirungsversuche, in ähnlicher Weise wie dieser ausgeführt, wieder andere Zahlen, die zwischen 185—200° lagen, gaben. Die Ursachen des variirenden Schmelzpunktes sind möglicherweise Veränderungen in der Zuckergruppe. Der Körper ist leicht löslich in heissem Alkohol, färbt sich, mit Natriumcarbonat übergossen, intensiv gelb, ohne sich zu lösen, löst sich auf Zusatz von Natronlauge leicht in der Kälte, ist aber unlöslich in Ammoniak. Nach dem Trocknen bei 120° ist er sehr stark hygroskopisch und nimmt beim Liegen an der Luft bald fast vollständig dieselbe Menge Wasser, die er abgegeben hatte, wieder auf. Folgende Analysen beziehen sich auf Material verschiedener Darstellungen.

a) 0.793 g Sbst. (lufttrocken), bei 120° getrocknet: 0.038 g H_2O. — b) 0.568 g Sbst. (lufttrocken), bei 120° getrocknet: 0.038 g H_2O.

a) 0.1605 g Sbst., bei 120° getrocknet: 0.333 g CO_2, 0.0735 H_2O. — b[2]) 0.148 g Sbst. (lufttrocken): 0.2945 g CO_2, 0.071 g H_2O.

$C_{28}H_{30}O_{14}.2H_2O$. Ber. C 53.67, H 5.43, H_2O 5.75.
Gef. a)[1]) » 53.98, » 5.39, » 4.78.
b)[2]) » 54.26, » 5.33, » 6.69.

[1]) Auf wasserhaltige Substanz berechnet.
[2]) Verliert bei 120° 6.06 pCt. Wasser.

Der Apiinmethyläther reducirt Fehling'sche Lösung ebenso wenig wie Apiin. Kocht man den Methyläther nach der beim Apiin angewandten Methode mit verdünnter Salzsäure, so erhält man Apigeninmethyläther, und zwar entspricht die Ausbeute an Letzterem folgender Gleichung:

$$C_{28}H_{32}O_{15} \cdot H_2O + H_2O = 2\,C_6H_{12}O_6 + C_{16}H_{12}O_5$$

Apiinmethyläther. Apigeninmethyläther.

Apigeninmethyläther, aus Alkohol umkrystallisirt, bildet aus kleinen Nadeln bestehende, gelblich gefärbte Warzen. Unlöslich in Aether, leicht löslich in heissem Alkohol, schmilzt nach Reinigung mittels des Acetylderivats bei 256—257°. Ziemlich schwer löslich in Natriumcarbonat in der Kälte, mit dem es sich stark gelb färbt, beim Erwärmen leicht löslich. Zusatz von Natronlauge zur gelben Natriumcarbonatlösung vermindert im Gegensatz zum Apigenin nicht merklich die Intensität der Farbe.

0.0985 g Sbst.: 0.245 g CO_2, 0.038 g H_2O.

$C_{16}H_{12}O_5$. Ber. C 67.60, H 4.22.

Gef. » 67.60, » 4.28.

Diacetylapigeninmethyläther, durch Einwirkung von Natriumacetat und Essigsäureanhydrid auf Apigeninmethyläther erhalten, schmilzt bei 198—200°. Leicht löslich in Benzol, etwas schwerer in Alkohol. Weisse Nadeln.

0.0895 g Sbst.: 0.2145 g CO_2, 0.037 g H_2O.

$C_{20}H_{16}O_7$. Ber. C 65.21, H 4.33.

Gef. » 65.31, » 4.59.

Kocht man den Apigeninmethyläther mit 30-procentiger Kalilauge, so ist er nach einer Stunde völlig aufgespalten. Mit Wasserdampf lässt sich in ziemlicher Menge ein farbloses Oel abtreiben, das nach seinen Eigenschaften *p*-Acetylanisol sein dürfte. Nach dem Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit erhält man Abscheidung von Anissäure, die durch Aufnehmen mit Aether u. s. w. gereinigt wurde. Schmp. 184°. Aus der Lösung des Ammoniumsalzes fällt Silbernitrat ein weisses, krystallinisches Silbersalz.

0.122 g Sbst.: 0.051 g Ag.

$C_8H_7O_3Ag$. Ber. Ag 41.69. Gef. Ag 41.80.

Aus dem wieder neutralisirten Filtrat von Anissäure konnte Phloroglucin isolirt werden. Schmp. 217°. Eisenreaction. Phloroglucincarbonsäure.

Ein neues Glucosid wurde beobachtet, als Apiin lange Zeit, etwa 8 Stunden, mit starkem Ueberschuss von Aetzkali, wenig Wasser und einem entsprechenden Ueberschuss von Jodmethyl gekocht wurde. Nach dem Verdünnen mit Wasser und Erkalten schied sich eine Krystallmasse aus, von welcher der weitaus grössere Theil, wohl Methylapiin, sich leicht in verdünntem Alkohol löste. Ein kleiner

Theil, etwa 5 pCt. des angewandten Apiins löste sich nur schwer in verdünntem Alkohol und schied sich aus diesem in schönen, weissen Nadeln wieder ab. Schmp. 255°. Schwer löslich in Natriumcarbonat in der Wärme, scheidet sich aus dieser Lösung fast farblos wieder ab. Wird von Natriumcarbonat in der Kälte nicht gelb gefärbt. Leicht löslich in Natronlauge. Die Analyse deutet darauf hin, dass hier die Glykoseverbindung eines Apigenindimethyläthers vorliegt. Der lufttrockne Körper verliert beim Trocknen bei 120° kein Wasser.

0.0855 g Sbst.: 0.1905 g CO_2, 0.044 g H_2O. — 0.127 g Sbst.: 0.2795 g CO_2, 0.060 g H_2O. — 0.104 g Sbst.: 0.2295 g CO_2, 0.048 g H_2O.

$C_{23}H_{24}O_{10}$. Ber. C 60.00, H 5.21.

Gef. » 60.76, 60.01, 60.18, » 5.70, 5.25, 5.12.

Die Zahlen führen also zu einer Formel

$$C_6H_{11}O_5.O.C_6H_2(OCH_3)\langle\begin{matrix}O\\CO\end{matrix}\rangle C_2H.C_6H_4.OCH_3.$$

Mit dieser Auffassung steht auch die Spaltung des Körpers durch Salzsäure in Uebereinstimmung. Dieselbe gab die folgender Gleichung entsprechende Menge Apigeninderivat unter Abspaltung einer Fehling'sche Lösung reducirenden Zuckerart. Das Glucosid selber reducirt Fehling'sche Lösung nicht.

$$C_{23}H_{24}O_{10} + H_2O = C_{17}H_{14}O_5 + C_6H_{12}O_6.$$

Der Spaltungskörper krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kleinen Nadeln, ist nur schwer löslich in der Kälte in Natriumcarbonat, färbt sich damit nicht gelb, leicht löslich beim Erwärmen mit blassgelber Farbe. Leicht löslich in Natronlauge. Schmp. 264°. Schmelzpunkt des Acetylderivats 204°.

Strassburg i. E. Privatlaboratorium.

---

474. A Albitzky: Ueber die Oxydation einiger höherer, ungesättigter Fettsäuren durch Schwefelsäure und Ammoniumpersulfat.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 12. October.)

Ich habe unlängst darauf hingewiesen[1]), dass bei einer successiven Einwirkung von unterchloriger Säure und Aetzkali auf Oel-, Elaïdin-, Eruca- und Brassidin-Säure Dioxystearin- und Dioxybehen-Säuren erhalten werden; jedoch sind es nicht dieselben, welche aus den entsprechenden Säuren durch Oxydation mit Permanganat in al-

[1]) Journ. für prakt. Chem. **61**, 65.

kalischer Lösung, oder aus den Dibromiden bei Einwirkung von Silberoxyd resultiren, sondern deren Stereoisomere. Auf diese Weise erhielt ich aus Oelsäure eine Dioxystearinsäure vom Schmp. 99.5° aber nicht 136.5°, aus Elaïdinsäure eine Dioxysäure vom Schmp. 136.5°, aber nicht 99.5°.

Bei weiteren Untersuchungen in der Richtung, jene so unerwartete Erscheinung zu erklären, stellte ich einige Thatsachen fest, die darauf hinweisen, dass bei der Herstellung von Dioxysäuren die Bildung des einen oder andern Stereoisomeren sowohl von der Natur des Alkalis und der Temperatur, als auch von den anderen Bedingungen, unter welchen die Reaction vor sich geht, abhängt. Die experimentellen Untersuchungen in dieser Richtung sind noch nicht vollständig beendet, weshalb ich dieselben auch nicht veröffentliche.

Jedoch lässt sich auf Grund dieser Untersuchung und in Hinsicht auf die Möglichkeit des Einflusses von Alkali bei der Oxydation die Voraussetzung machen, dass im Falle einer Oxydation (Hydroxylirung) obengenannter ungesättigter Säuren in saurer Lösung man Resultate erhält, welche denen entgegengesetzt sind, die bei einer Oxydation in alkalischer Lösung erzielt werden.

Thatsächlich wird bei der Oxydation von Oelsäure durch starke Schwefelsäure mit Ammoniumpersulfat (modificirtes Reagens von Caro) eine Dioxystearinsäure vom Schmp. 99.5°, bei Oxydation der Elaïdinsäure eine Dioxysäure vom Schmp. 136.5°, bei Oxydation der Erucasäure eine Dioxybehensäure vom Schmp. 99–100° und bei der Oxydation der Brassidinsäure eine Dioxysäure vom Schmp. 131—133° erhalten. (Bei der Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung giebt Erucasäure eine Dioxysäure vom Schmp. 131—133° und Brassidinsäure eine Dioxysäure vom Schmp. 99—100°.)

Die Zusammensetzung der erhaltenen Dioxysäuren wurde durch die Analyse bestätigt. Die Lage des Schmelzpunktes, die äussere Beschaffenheit und die Löslichkeit weisen auf ihre vollständige Identität mit den Dioxysäuren hin, welche durch Oxydation vermittels Chamäleon erhalten werden, obgleich dieselben selbstverständlich noch einer genaueren Vergleichung unterzogen werden müssen.

Vorliegende Mittheilung bezweckt, mir das Recht, sowohl der bedeutend gründlicheren Untersuchung der Oxydationsreaction, als auch der Ausführung weiterer Arbeiten in dieser Richtung vorzubehalten.

Kasan. Universitäts-Laboratorium von Prof. Al. Saytzeff.

475. Giacomo Ciamician und P. Silber: Chemische Lichtwirkungen.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 15. October.)

Seit einiger Zeit schon sind wir mit Untersuchungen beschäftigt, welche in obiger Aufschrift angedeutet sind und die gewissermaassen die Fortsetzung einiger Versuche bilden, welche wir vor etwa 14 Jahren in Rom angestellt haben[1]). Damals beobachteten wir nämlich, dass alkoholische Chinonlösungen, dem Sonnenlichte ausgesetzt, sich verändern, sodass Hydrochinon und Aldehyd entstehen; ferner fanden wir, dass das Licht eine ähnliche Umsetzung zwischen Nitrobenzol und Alkohol verursacht, indem Anilin und Aldehyd gebildet werden. Fast gleichzeitig mit uns hatte Klinger ähnliche Versuche begonnen, die er im Laufe der letzten Jahre fortgesetzt hat und die ihn zu sehr bemerkenswerthen Resultaten geführt haben. Wir werden diese Arbeiten bei späterer Gelegenheit besonders anführen.

Während des verflossenen Jahres haben wir nun eine Reihe von Versuchen ausgeführt, bei welchen namentlich neben der Einwirkung von Chinonen auch die von Ketonen und Aldehyden auf Alkohole eingehender studirt wurde, indem wir nämlich fanden, dass nicht nur Chinone, sondern auch einfache Ketone und Aldehyde in ähnlicher Weise auf Alkohol oxydirend wirken. Es war unsere Absicht, diese Versuche, die noch nicht abgeschlossen sind und die ihrer Natur nach sich nicht beschleunigen lassen, nicht einzeln zu veröffentlichen[2]), sondern sie demnächst im Zusammenhange zu beschreiben. Allein eine Mittheilung der HHrn. Oechsner de Coninck und Devrien, welche im Junihefte der Comptes rendus[3]) enthalten ist, und uns der Ferien halber erst dieser Tage zu Gesichte kam, zwingt uns leider, ein Bruchstück unserer Arbeit schon jetzt hier zu veröffentlichen.

Die genannten Autoren fanden, dass, wenn man eine alkoholische Lösung von Benzophenon dem directen Sonnenlichte aussetzt, sich nach kurzer Zeit farblose Krystalle absetzen, die bei 182° schmelzen, und nach der Formel $C_{17}H_{16}O$ zusammengesetzt sein sollen. Daneben entsteht Aldehyd. Sie fassen die »neue« Verbindung als ein Condensationsproduct von der Formel $C_6H_5.C\left(:CH.C\overset{O}{\underset{C_2H_5}{<}}\right).C_6H_5$ auf.

[1]) Siehe unter Anderen auch: O. Loew, »Die chemische Energie der lebenden Zellen«, S. 50.

[2]) Wir haben sie bisher nur in den Rendiconti der hiesigen Academie zum Abdruck gebracht.

[3]) Compt. rend. 180, 1768.

Mit Acetophenon erhielten sie ebenfalls in alkoholischer Lösung, neben Aldehyd, einen bei 120° schmelzenden Körper, über dessen Analyse und Zusammensetzung sie sich indessen nicht weiter äussern.

Die Sache ist nun wesentlich einfacher, als die beiden Autoren annehmen, und es lässt sich das Verhalten der besagten Ketone jenem des Chinons an die Seite stellen. Das Benzophenon und ebenso das Acetophenon verwandeln sich nämlich einfach in die entsprechenden Pinakone, während der Alkohol zu Aldehyd oxydirt wird. Die Formel der bei 182° schmelzenden Krystalle ist: $C_{26}H_{22}O_2$, und der Körper ist natürlich nicht »neu«, sondern das von Linnemann[1]) zuerst beschriebene Benzpinakon. (Wir fanden den Schmelzpunkt höher: 185 — 187°, Zincke und Thörner[2]) geben 185—186° an.)

Benzophenon und Alkohol. Eine Lösung von 4 g Benzophenon in 20 ccm absolutem Alkohol wurde in einer zugeschmolzenen Röhre dem directen Sonnenlicht ausgesetzt. Nach einigen Tagen färbt sich die Flüssigkeit schwach gelb, und es setzen sich aus ihr farblose, wohlausgebildete Krystalle ab. Nach 8 Tagen wurde der Rohrinhalt verarbeitet. Die Lösung zeigte einen deutlichen Aldehydgeruch und das erhaltene Destillat gab mit ammoniakalischem Silbernitrat sofort reichliche Spiegelbildung. Die abgeschiedenen Krystalle wogen 3.6 g, sodass die Umwandlung nahezu als quantitativ anzusehen ist. Das aus Alkohol wiederholt umkrystallisirte Product stellte farblose, bei 185 — 187° schmelzende Prismen dar und besass alle Eigenschaften des Benzpinakons, $(C_6H_5)_2C(OH).C(OH)(C_6H_5)_2$.

$C_{26}H_{22}O_2$. Ber. C 85.24, H 6.01.
Gef. » 84.92, » 6.31.

Acetophenon und Alkohol. Die Umwandlung des Acetophenons in das entsprechende Pinakon vollzieht sich ungleich schwerer und langsamer, als die des eben beschriebenen Benzophenons. Die während des Winters, allerdings bei nur wenig directer Sonne, dem Licht ausgesetzte Lösung (26 Tage) von 15 g Acetophenon in 100 ccm absolutem Alkohol zeigte sich äusserlich völlig unverändert. Im Destillate liess sich jedoch unschwer wieder Aldehyd nachweisen. Der Rückstand von der Destillation begann nach einiger Zeit nach dem Stehen über Schwefelsäure zum Theil fest zu werden. Die schliesslich abgesaugten Krystalle (1.7 g) werden aus Petroläther umkrystallisirt und in Gestalt von farblosen, bei 122° schmelzenden, reinen Prismen, die alle Eigenschaften des Acetophenonpinakons aufweisen, erhalten.

$C_{16}H_{18}O_2$. Ber. C 79.34, H 7.44.
Gef. » 79.17, » 7.63.

---

[1]) Ann. d. Chem. 133, 26. [2]) Diese Berichte 10, 1473.

Weitere Mittheilungen hoffen wir, sowie unsere bezüglichen Versuche zu einem gewissen Abschluss gekommen sind, in nicht allzuferner Zeit machen zu können.

Bologna, 13. October 1900.

---

476. A. F. Holleman: Notiz zur Geschichte der Isonitrokörper.

(Eingegangen am 9. October.)

In einer unter gleichem Titel erschienenen Notiz (diese Berichte 33, 2542) behauptet Hr. Hantzsch, dass die erste Mittheilung über einen freien Isonitrokörper von ihm und Schultze herrührt; ferner, dass er mit Veit zuerst bewiesen hat, dass sich freie Isonitrokörper zu echten Nitrokörpern isomerisiren, sowie, dass freie Isonitroparaffine in wässriger Lösung wirklich existiren. Ich kann mich hiermit nicht einverstanden erklären. Denn die erste Mittheilung der HHrn. Hantzsch und Schultze über diesen Gegenstand ist vom 3. März 1896 (diese Berichte 29, 699); diejenige von Hantzsch und Veit vom 8. Februar 1899 (diese Berichte 32, 575, 607).

Ich habe aber in einer Abhandlung, welche Juni 1897 datirt ist (Rec. trav. chim. 14, 129) nachgewiesen, dass die Natriumverbindung des *m*-Nitrophenylnitromethans, deren wässrige Lösung gelb gefärbt ist, beim Hinzufügen einer äquivalenten Menge Salzsäure sich erst in einigen Minuten entfärbt, und dass während dieser Zeitperiode die Leitfähigkeit der Lösung bedeutend sinkt. Wenn die Lösung nicht zu verdünnt war, krystallisirte nach einiger Zeit der normale Nitrokörper aus. Ich äusserte mich damals über diese Versuche folgendermaassen: »Il me semble qu'on peut déduire de ces expériences que le *m*-nitrophenylnitrométhane existe en deux modifications dont l'une, très instable, correspond avec les sels.« Dies ist die erste Mittheilung über einen freien Isonitrokörper, und auch der Beweis, dass freie Isonitrokörper sich zu echten Nitrokörpern isomerisiren. Hr. Hantzsch hat dies übrigens selber anerkannt, denn diese Berichte 29, 701 sagt er: »Das Verdienst, eine Isomerisation bei einem primären Nitrokörper zuerst, wenn auch nur indirect, nachgewiesen zu haben, gebührt übrigens Holleman.«

Was die Existenz der freien Isonitroparaffine in wässriger Lösung betrifft, so folgt diese ebenfalls aus demselben Versuch. Weiter habe ich in einer Abhandlung (Rec. trav. chim. 16, 162, datirt Mai 1897) an der Nitrobarbitursäure und der Dimethylnitrobarbitursäure gezeigt, dass diese Körper sich in wässriger Lösung als

Isonitrokörper verhalten. Auch hier sind meine Abhandlungen also bedeutend früher, als diejenige der HHrn. Hantzsch und Veit, erschienen.

Es sei hier auch hervorgehoben, dass die Methode, mittels der Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit Isomerisationen nachzuweisen, — eine Methode, welche in den Händen des Hrn. Hantzsch und seiner Schüler so schöne Resultate gegeben hat, — zuerst von mir in der oben citirten Abhandlung (Rec. trav. chim. 14, 129) beschrieben worden ist.

Groningen, 6. October 1900. Universitätslaboratorium.

477. O. Kühling: Ueber eine Methode zur maassanalytischen Bestimmung der phosphorigen Säure.

(Eingegangen am 15. October.)

Phosphorige Säure wird von vielen, selbst schwachen Oxydationsmitteln zu Phosphorsäure oxydirt. Die Umwandlung erfordert jedoch zur Vollendung meist längere Zeit, und das mag der Grund sein, weshalb bisher keine oxydimetrische Methode zur Bestimmung dieser Säure beschrieben worden ist.

Thatsächlich verläuft die Oxydation unter den gewöhnlichen Bedingungen der oxydimetrischen Methode zu träge, um für die titrimetrische Bestimmung in Betracht zu kommen; man kann aber mit Hülfe der Permanganatmethode zum Ziel gelangen, wenn man die Bedingungen in ähnlichem Sinne variirt, wie es Volhard bei seiner Manganbestimmung gethan hat.

Erhitzt man eine wässrige Lösung von phosphoriger Säure mit oder ohne Zusatz von Schwefelsäure, so vollzieht sich die Oxydation selbst bei reichlichen Schwefelsäuremengen unter Abscheidung von Braunstein. Enthält die Lösung aber grössere Schwefelsäuremengen, so geht die Umsetzung ganz wie bei den Volhard'schen Methoden nicht quantitativ im Sinne der unten angegebenen Gleichung vor sich, bei geringen Schwefelsäuremengen setzt sich der Braunsteinniederschlag nicht ab.

Ein einfaches Mittel hilft über den letzteren Uebelstand hinweg. Ich meine, dass das mangelhafte Absetzen der Anwesenheit des bei der Reduction des Permanganats entstehenden Aetzkalis zuzuschreiben ist. Zur Beseitigung des Letzteren kann man sich mit Vortheil des bereits von Volhard angewendeten Zinksulfats bedienen, welches sich mit dem Alkali zu Zinkhydroxyd und Kaliumsulfat umsetzt und, in genügender Menge angewendet, eine vorzügliche Abscheidung des mit Zinkhydroxyd durchsetzten Braunsteins bewirkt.

Die Oxydation der phosphorigen Säure geht auch bei höheren Temperaturen nicht momentan vor sich, sondern erfordert stets längere Zeit. Es ist deshalb zwecklos, die Operation in der Siedehitze vorzunehmen; man arbeitet besser bei Wasserbadtemperatur und zwar um so mehr, als beim Kochen des braunsteinhaltigen Gemisches leicht sehr heftiges Stossen eintritt. Die Beendigung der Reaction lässt sich an der bleibenden Rothfärbung erkennen, die in dem sich rasch klärenden Gemisch ganz scharf zu erkennen ist. Doch darf, da die zur Umsetzung nöthige Zeit in demselben Maasse wächst, in welchem die noch vorhandene Menge unoxydirter phosphoriger Säure einerseits und die zugesetzten Permanganatmengen andererseits abnehmen, die Rothfärbung erst dann als bleibend angesehen werden, wenn sie noch nach wenigstens 10 Minuten fortgesetztem Erwärmen auf siedendem Wasserbade bestehen bleibt. — In den meisten Fällen habe ich es vorgezogen, die zu titrirende Lösung von vornherein mit einem nicht zu grossen Ueberschuss von Permanganat zu versetzen, nach vollendeter Oxydation den entstandenen Braunstein abzufiltriren, auszuwaschen und auf jodometrischem Wege zu bestimmen. Vermeidet man hierbei einen grösseren Permanganatüberschuss, verdünnt nach beendeter Reaction und lässt erkalten, so kann man zum Filtriren ein gewöhnliches Filter benutzen, ohne eine Einwirkung der schwachen Permanganatlösung auf die Filtersubstanz befürchten zu müssen. Andernfalls verwendet man Asbestfilter.

Demgemäss verfährt man in folgender Weise: Man bringt die zu titrirende Lösung, welche bei meinen Versuchen 0.07—0.32 g phosphorige Säure in 20, bezw. 40 ccm enthielt, in einen Erlenmeyer-Kolben von 250 ccm Inhalt, versetzt bei den geringeren Säuremengen mit 20, bei grösseren mit 40 ccm einer 10-procentigen Lösung von krystallisirtem Zinkvitriol und giebt zu dieser Mischung:

entweder zunächst eine zur vollständigen Oxydation unzureichende Menge einer titrirten Permanganatlösung, erhitzt unter zeitweiligem Schütteln auf dem Wasserbad, bis die Flüssigkeit farblos erscheint, giebt von Neuem Permanganat hinzu, erhitzt wieder und setzt diese Behandlung mit zuletzt sehr geringen Permanganatmengen fort, bis die Lösung auch nach 10—15 Minuten langem Erhitzen nicht mehr entfärbt wird,

oder man giebt von vornherein einen Ueberschuss von Permanganat hinzu, erhitzt unter zeitweiligem Umschütteln auf dem Wasserbade, kühlt nach vollendeter Oxydation sorgfältig ab, verdünnt mit etwa dem gleichen Volumen Wasser, filtrirt, wäscht den Braunstein sorgfältig aus, bringt ihn mit dem Filter in den gleichfalls wiederholt nachgespülten Erlenmeyer zurück und übergiesst ihn hier mit einer angesäuerten Jodkaliumlösung. Beim Schütteln löst sich der Braunstein bereits in der Kälte unter Abscheidung der äquivalenten Jod-

menge. Das ausgeschiedene Jod wird schliesslich mit Thiosulfat titrirt, wobei es zweckmässig ist, zunächst einen Ueberschuss von Thiosulfat zuzugeben und den Letzteren mit Jodlösung zurückzumessen, da das vom Filter aufgesaugte Jod nicht momentan, sondern erst nach einigem Schütteln reducirt wird. — Man kann übrigens auch an Stelle des Braunsteins den abfiltrirten Permanganat-Ueberschuss jodometrisch bestimmen. —

Die Operationsdauer (bei Anwendung überschüssigen Permanganats) richtet sich nach der Menge der phosphorigen Säure. Bei Anwendung von 0.08—0.16 g Säure war die Oxydation nach ½— 1-stündigem Erhitzen beendet, bei 0.3 g Säure erhitzt man besser 1½ Stunden.

Die Anwesenheit geringer Schwefelsäuremengen beeinträchtigt die Umsetzung nicht, dagegen bewirken Salzsäure und Chloride merkliche Störungen, weshalb die Methode zur Analyse von Sublimatlösungen nicht verwendbar ist.

Die Umsetzung entspricht der Gleichung:

$$3H_3PO_3 + 2MnO_4K = 3H_3PO_4 + 2MnO_2 + K_2O.$$

3.82 Theile phosphoriger Säure entsprechen also 2 Molekülen Permanganat, bezw. Braunstein. Ist die Permanganatlösung auf Jod eingestellt ($2MnO_4K = 10J$), so sind bei der directen Titrirung 127 Theile Jod $\frac{3.82}{10}$ Theilen phosphoriger Säure äquivalent, sodass 1 ccm $^1/_{10}$-*n.*-Jodlösung 0.3.8.2 mg phosphoriger Säure entspricht. — Titrirt man den abgeschiedenen Braunstein, so entspricht (da 2 Moleküle MnO_2 4 Atomen Jod äquivalent sind) jeder Cubikcentimeter der $^1/_{10}$-*n.*-Thiosulfatlösung $\frac{3}{4}$.8.2 mg phosphoriger Säure.

Die zur Untersuchung dienenden Lösungen wurden aus krystallisirter, phosphoriger Säure bereitet; sie enthielten von vornherein geringe Mengen Phosphorsäure.

a) Je 50 ccm der zur ersten Reihe benutzten Lösung gaben, mit Königswasser oxydirt, 0.2732 g Magnesiumpyrophosphat, ohne vorherige Oxydation 0.0038 g Magnesiumpyrophosphat, woraus sich für 20 ccm ein Gehalt von 0.07894 g H_3PO_3 berechnet.

I. 20 ccm dieser Lösung wurden mit 20 ccm einer 10-procentigen Zinksulfatlösung und unter Erwärmen bis zur bleibenden Röthung mit Permanganat versetzt. Titer der Permanganatlösung: 25 ccm = 34.6 ccm $^1/_{10}$-*n.*-Thiosulfat. Verbraucht wurden:

22.85	ccm	Permanganat,	entsprechend	0.07773 g	H_3PO_3.
22.9	»	»	»	0.07796 »	»
23.05	»	»	»	0.07848 »	»
22.9	»	»	»	0.07796 »	»

II. 20 ccm Lösung, 20 ccm Zinksulfat und 25 ccm Permanganat wurden $^1/_2$—1 Stunde erhitzt und der Braunstein jodometrisch bestimmt. Dazu wurden verbraucht:

12.85 ccm $^1/_{10}$-*n*.-Thiosulfat, entsprechend 0.07903 g H_3PO_3.
12.9 » » » » 0.07934 » »
12.9 » » » » 0.07934 » »
13.0 » » » » 0.07995 » »

III. 20 ccm Lösung, 20 ccm Zinksulfat und 20 ccm Permanganat, wie unter II behandelt, aber die abfiltrirte Permanganatmenge jodometrisch bestimmt und von den ursprünglich zugesetzten abgezogen. Verbraucht:

22.85 ccm Permanganat, entsprechend 0.07773 g H_3PO_3
23.1 » » » 0.07865 » »

b) Von der zur zweiten Reihe benutzten stärkeren Lösung gaben je 50 ccm

nach der Oxydation 0.5385 g Magnesiumpyrophosphat,
ohne » 0.0075 » » »

Demnach sind

in 20 ccm 0.1571 g H_3PO_3,
» 40 » 0.3142 » »

enthalten.

I. 20 ccm Lösung, 20 ccm Zinksulfat und überschüssiges Permanganat wurden 1 Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Zum Titriren des abgeschiedenen Braunsteins verbraucht:

25.7 ccm $^1/_{10}$-*n*.-Thiosulfat, entsprechend 0.1581 g H_3PO_3.
25.6 » » » » 0.1574 » »
25.3 » » » » 0.1556 » »
25.7 » » » » 0.1581 » »
25.7 » » » » 0.1581 » »

Wurde unter gleichen Bedingungen nur $^1/_2$ Stunde erhitzt, so wurden verbraucht:

25.1 ccm $^1/_{10}$-*n*.-Thiosulfat, entsprechend 0.1482 g H_3PO_3.

40 ccm derselben Lösung, 40 ccm Zinksulfat und überschüssiges Permanganat, $1^1/_2$ Stunden erhitzt, verbrauchten zur Titrirung des abgeschiedenen Braunsteins:

50.9 ccm $^1/_{10}$-*n*.-Thiosulfat, entsprechend 0.3131 g H_3PO_3.
50.9 » » » » 0.3131 » »

II. 20 ccm Lösung, 20 ccm Zinksulfat bis zur bleibenden Röthung mit Permanganat versetzt. Verbrauchte Permanganatlösung (25 ccm = 35.05 ccm $^1/_{10}$-*n*.-Thiosulfat):

45.7 ccm entsprechend 0.1576 g H_3PO_3,

bezw. Permanganatlösung (25 ccm = 17.65 ccm $^1/_{10}$-*n*.-Thiosulfat):

90 ccm entsprechend 0.1563 g H_3PO_3.

40 ccm Lösung, 40 ccm Zinksulfat verbrauchten Permanganatlösung (20 ccm = 28.7 ccm $^1/_{10}$-*n*.-Thiosulfat):

89 ccm entsprechend 0.3142 g H_3PO_3.

Dass geringe Mengen Schwefelsäure unschädlich sind, beweisen folgende Analysen:

20 ccm der ersten Lösung, mit 20 ccm Zinksulfat und 5 Tropfen ca. 20-pro-

12.7 ccm $^1/_{10}$-*n*.-Thiosulfat, entsprechend 0.0781 g H_3PO_3.

20 ccm der zweiten Lösung, 20 ccm Zinksulfat, 5 Tropfen Schwefelsäure verbrauchten:

25.7 ccm $^1/_{10}$-*n*.-Thiosulfat, entsprechend 0.1581 g H_3PO_3.

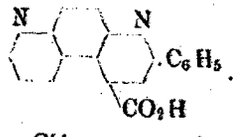
Anorganisches Laboratorium der techn. Hochschule zu Berlin.

478. C. Willgerodt und Siegfried Jablonski: Ueber Chino-*p*:*a*-*α*-phenyl- und Chino-*p*:*a*-*α*-methyl-Chinolin-*γ*-carbonsäure[1]) und Derivate derselben.

(Eingegangen am 10. October.)

O. Doebner[2]) stellte schon seit dem Jahre 1887 durch directe Combination primärer aromatischer Amine mit Aldehyden und Brenztraubensäure *α*-Alkyl-*γ* carbonsäuren der Chinoline dar. — Wir haben die Doebner'sche Synthese auf das *p*-Amidochinolin angewandt und sind so zu Chino-*p*:*a*-*α*-alkylchinolin-*γ*-carbonsäuren gelangt, von denen wir auch Derivate dargestellt haben.

Chino-*p*:*a*-*α*-phenylchinolin-*γ*-carbonsäure,



Zur Darstellung der Chino-*p*:*a*-*α*-phenylchinolin-*γ*-carbonsäure wurden je 33 g *p*-Amidochinolin, gelöst in 500 ccm absolutem Alkohol, langsam mit einer Lösung, bestehend aus 20 g Brenztraubensäure, 24 g Benzaldehyd und 500 ccm absolutem Alkohol, vereinigt und darauf 6 Stunden in einem geräumigen Kolben mit langem Rückflusskühler auf einem Dampfbade erhitzt. — Zur Reinigung wird die aus der Lösung ausfallende Säure so lange mit Alkohol gewaschen, bis derselbe farblos abläuft, darauf [illegible]

200° (uncorr.) schmilzt. In Wasser, Alkohol, Aceton, Chloroform, Benzol etc. ist diese Verbindung unlöslich; leicht löslich dagegen in Ammoniak, Kali- und Natron-Lauge.

$C_{19}H_{12}N_2O_2$. Ber. C 76.00, H 4.00, N 9.33.
Gef. » 75.79, » 4.07, » 9.46.

Halogenalkyle vermag die Chino-*p*:*a*-*a*-phenylchinolin-*γ*-carbonsäure nicht zu addiren, sie bildet aber Salze mit Basen und Säuren.

Das Natriumsalz wird erhalten, wenn man Natronlauge mit der Säure neutralisirt, die Lösung zur Trockne verdampft, den Rückstand in Alkohol löst und zu der erhaltenen Lösung Aether bis zur entstehenden Trübung hinzusetzt. Nach längerem Stehen eines solchen Gemisches fällt das Salz in feinen, weissen, wasserfreien Nadeln aus; dasselbe ist leicht löslich in Alkohol und Wasser.

$C_{19}H_{11}N_2O_2Na$. Ber. Na 7.14. Gef. Na 7.09.

Das Kaliumsalz wird ganz analog wie das Natriumsalz dargestellt; es krystallisirt in weissen, wasserfreien Nadeln, ist hygroskopisch und löst sich in Wasser und Alkohol.

$C_{19}H_{11}N_2O_2K$. Ber. K 11.54. Gef. K 11.52.

Das Baryumsalz wird in der Weise gewonnen, dass man in eine heisse, wässrige Lösung von Aetzbaryt einen Ueberschuss der Säure einträgt und die Salzlösung von der festen, ungelösten Säure abfiltrirt.

Beim Erkalten scheidet sich das Baryumsalz aus dem Filtrat in Form seideglänzender Nadeln aus. Beim Erhitzen auf 110° verliert es Wasser.

$(C_{19}H_{11}N_2O_2)_2Ba$. Ber. Ba 18.64. Gef. Ba 18.55.

Das Silbersalz fällt in Form eines weissen, amorphen Niederschlages aus, wenn man die Natriumsalzlösung mit Silbernitrat versetzt. Das Salz färbt sich am Lichte bald dunkel.

$C_{19}H_{11}N_2O_2Ag$. Ber. Ag 26.53. Gef. Ag 26.34.

Das Kupfersalz fällt als amorpher, gelblich-grüner Niederschlag aus, wenn man die wässrige Natriumsalzlösung mit Kupfersulfatlösung versetzt.

$(C_{19}H_{11}N_2O_2)_2Cu$. Ber. Cu 9.53. Gef. Cu 9.13.

Platindoppelsalz der Chino-*p*:*a*-*a*-phenyl-*γ*-carbonsäure. Zur Gewinnung desselben löse man die Säure und das Platinchlorid in concentrirter Salzsäure auf und vereinige die Lösungen; das Platindoppelsalz fällt alsdann sofort in Form eines braunen, krystallinischen Niederschlages aus.

$(C_{19}H_{12}N_2O_2)_2.H_2PtCl_6$. Ber. Pt 19.23. Gef. Pt 19.12.

Kocht man die Säure mit wenig heissem Wasser und fügt concentrirte Salpetersäure hinzu, bis Lösung eintritt, so fällt beim Erkalten das salpetersaure Salz, das 2 Moleküle Salpetersäure enthält, in Form glänzender, gelber Blättchen aus. Beim Erwärmen mit

Wasser zerfällt das Salz in seine Bestandtheile, und es lässt sich alsdann die Salpetersäure nach dem Filtriren titriren.

$C_{19}H_{12}N_2O_2.2HNO_3$. Ber. HNO_3 29.57. Gef. HNO_3 30.22.

Das saure Sulfat entsteht, wenn man die Chino-*p*:*a*-*α*-phenylchinolin-*γ*-carbonsäure in concentrirter Schwefelsäure auflöst und die Lösung der Krystallisation überlässt. Die so entstehenden Krystalle stellen rosarothe Würfel dar, die beim Behandeln mit Wasser in ihre Bestandtheile zerfallen.

$C_{19}H_{12}N_2O_2.2H_2SO_4$. Ber. H_2SO_4 39.76. Gef. H_2SO_4 39.63.

Die Ester der Chino-*p*:*a*-*α*-phenylchinolin-*γ*-carbonsäure lassen sich nur in der Weise darstellen, dass man das Silbersalz der Säure mit den Jodalkylen kocht. — Der Methylester wurde erst durch Kochen seiner alkoholischen Lösung mit Thierkohle rein erhalten. Er krystallisirt in farblosen Nadeln, die bei 158° (uncorr.) schmelzen.

$C_{20}H_{14}O_2N_2$. Ber. C 76.43, H 4.46.
Gef. » 76.09, » 4.54.

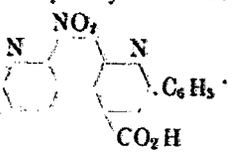
Der Aethylester krystallisirt aus Alkohol und Aether in glänzenden, farblosen Nadeln, die bei 146° (uncorr.) schmelzen.

$C_{21}H_{16}O_2N_2$. Ber. C 76.83, H 4.88.
Gef. » 76.37, » 5.16.

Jodäthylat des Aethylesters. Erhitzt man den Ester einige Stunden mit Jodäthyl im Einschlussrohr, so entsteht das Jodäthylat. Zur Reinigung desselben muss die alkoholische Lösung mit Thierkohle gekocht werden. Das reine Additionsproduct krystallisirt in feinen, grünlich-gelben Nadeln, die den Schmp. 225° (uncorr.) besitzen.

$C_{21}H_{16}N_2O_2.C_2H_5J$. Ber. J 26.24. Gef. J 26.10.

o-Nitrochino-*p*:*a*-*α*-phenylchinolin-*γ*-carbonsäure,



Die Chino-*p*:*a*-*α*-phenylchinolin-*γ*-carbonsäure wurde in der Weise nitrirt, dass 15 g derselben in wenig concentrirter Schwefelsäure aufgenommen und darauf in eine Mischung von 90 g rauchender Schwefelsäure und 45 g rauchender Salpetersäure eingetragen und zum Sieden erhitzt wurden. Nach dem Erkalten des Reactionsgemisches giesse man dasselbe in viel Wasser und reinige die so erhaltene Nitrosäure über das Natriumsalz. Die o-Nitrochino-*p*:*a*-*α*-phenylchinolin-*γ*-carbonsäure ist eine hellgelbe, mikrokrystallinische Substanz, die bei 310° (uncorr.) schmilzt. In den indifferenten Lösungsmitteln, wie Wasser, Alkohol, Aether, Benzol etc., ist sie unlöslich.

$C_{19}H_{11}N_3O_4$. Ber. N 12.17. Gef. N 12.08.

o-Amidochino-*p*:*a*-*α*-phenylchinolin-*γ*-carbonsäure, $C_{19}H_{13}N_3O_2$.

Die Reduction der vorstehenden Nitrosäure zur Amidosäure verläuft äusserst glatt, wenn man 15 g Nitrosäure mit 17 g Salzsäure unter Schütteln vermischt und darauf mit einer Lösung von 27 g Zinnchlorür in 15 g 40-procentiger Salzsäure vereinigt. Die Reaction erfolgt sofort unter starker Wärmeentwickelung, wobei sich die entstehende Säure auflöst. Beim Erkalten des Reactionsgemisches krystallisirt das Zinndoppelsalz der Amidosäure in chocoladenbraunen, durchsichtigen Blättchen aus. — Um die freie Säure zu gewinnen und vollständig von Zinnchlorid zu trennen, behandle man das Zinndoppelsalz mit sehr concentrirter Natronlauge, von welcher die Zinnsäure gelöst, das Natriumsalz der Amidosäure aber ausgeschieden wird. Man trennt dasselbe von der Lösung des Alkalis und Stannats und löst das rückständige Salz, ohne es mit Wasser auszuwaschen, in der eben genügenden Menge Salzsäure. Aus dieser Lösung fälle man mittels Kupfer-ulfatlösung das Kupfersalz, wasche dasselbe mit Wasser gut aus, koche es mit Natronlauge, enge schliesslich die Lösung des entstehenden Natriumsalzes ein und überlasse dieselbe der Krystallisation. Aus dem Natriumsalz vermag man die freie Säure dadurch abzuscheiden, dass man es in sehr wenig Wasser löst und behutsam mit der genügenden Menge Salzsäure versetzt.

Die *o*-Amidochino-*p*:*a*-*α*-phenylchinolin-*γ*-carbonsäure ist gelb und fein krystallinisch; sie schmilzt bei 293° (uncorr.). In Alkohol ist sie schwer löslich; da sie sauren und basischen Charakter hat, so löst sie sich leicht unter Salzbildung in Alkalien und Säuren auf.

Das Platindoppelsalz fällt als krystallinisches Pulver aus, wenn zu einer salzsauren Lösung der Amidosäure Platinchlorid hinzugefügt wird.

$C_{19}H_{13}N_3O_2.H_2PtCl_6$. Ber. Pt 26.79. Gef. Pt 26.49.

o-Oxychino-*p*:*a*-*α*-phenylchinolin-*γ*-carbonsäure.

Diese Säure wurde aus der Amidosäure über die Diazoverbindung dargestellt. Sie wurde gereinigt mit Hülfe des Natriumsalzes, das umkrystallisirt und dann mit verdünnter Salzsäure behandelt wurde. — Auch die Oxysäure ist in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und allen übrigen, indifferenten Lösungsmitteln unlöslich.

$C_{19}H_{13}N_3O_3$. Ber. N 8.86. Gef. N 8.74.

o-Chlorchino-*p*:*a*-*α*-phenylchinolin-*γ*-carbonsäure.

Bei der Darstellung dieser Verbindung löse man die Amidosäure in concentrirter Salzsäure, versetze die Lösung mit der berechneten Menge Kupferchlorür, gelöst in concentrirter Salzsäure, und tröpfle zu dieser Mischung langsam und unter sorgfältiger Kühlung so lange

Natriumnitritlösung, bis dauernd ein Ueberschuss an salpetriger Säure vorhanden ist. Darauf lasse man das Reactionsgemisch zwei Stunden stehen und erhitze es alsdann, bis sämmtlicher Stickstoff entwichen ist. Um die gechlorte Säure vollständig zu gewinnen, ist es nothwendig, die concentrirte Salzsäure der Lösung stark mit Wasser zu verdünnen. Die sich ausscheidende *o*-Chlorchino-*p*:*a*-*a*-phenylchinolin-*γ*-carbonsäure wird nach dem Abfiltriren gut mit Wasser gewaschen und über das Natriumsalz gereinigt; sie stellt ein gelbes, fein krystallinisches Pulver dar, das sich mit der Zeit dunkler färbt; ihr Schmelzpunkt liegt bei 289° (uncorr.); in Alkohol ist sie schwer löslich.

$C_{17}H_{11}ClN_2O_2$. Ber. Cl 10.61. Gef. Cl 10.40.

o-Bromchino-*p*:*a*-*a*-phenylchinolin-*γ*-carbonsäure.

Um diese Säure zu gewinnen, wurden je 3 g der Amidosäure in 10 g Schwefelsäure, verdünnt mit 20 g Wasser, gelöst und unter guter Kühlung so lange mit Natriumnitritlösung behandelt, bis ein Ueberschuss an salpetriger Säure deutlich nachzuweisen war. Nachdem die so erhaltene Lösung eine Stunde gestanden hatte, wurde sie in eine Kupferbromürlösung[1]) eingetragen und so lange erhitzt, bis die Gasentwickelung aufhörte. Die bromirte Säure scheidet sich bei dieser Operation aus; in heissem Alkohol ist sie löslich. Dampft man solche Lösungen ungefähr auf die Hälfte ein, so krystallisirt die Säure in gelben Krusten aus. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 283° (uncorr.).

$C_{17}H_{11}BrN_2O_2$. Ber. Br 21.11. Gef. Br 20.82.

o-Jodchino-*p*:*a*-*a*-phenylchinolin-*γ*-carbonsäure.

Die *o*-Jodchino-*p*:*a*-*a*-phenylchinolin-*γ*-carbonsäure repräsentirt ein gelblich-weisses, mikrokrystallinisches Pulver, dessen Schmelzpunkt bei 272° (uncorr.) liegt. In kochendem Alkohol löst sie sich nur wenig. In anderen indifferenten Lösungsmitteln ist sie unlöslich. — Bei der Darstellung dieser Verbindung löse man die Amidosäure in verdünnter Salzsäure auf, versetze die Lösung nur mit einem geringen Ueberschuss von Jodkalium und kühle sie äusserlich mit Eis; darauf lasse man tropfenweise so lange Natriumnitritlösung hinzufliessen, bis Jodkaliumstärkepapier gebläut wird. Nach zweistündigem Stehen erhitze man das Reactionsgemisch, bis aller Stickstoff entwichen ist. Während des Kochens scheidet sich die jodirte Säure in Flocken aus; sie wird über ihr Natriumsalz gereinigt; bei

[1]) Zur Darstellung der Kupferbromürlösung wurden 6 g Kupfersulfat und 18 g Bromkalium in 40 g Wasser gelöst, die Lösung mit 6 g concentrirter Schwefelsäure und 5 g Kupferspähnen versetzt und darauf am Rückflusskühler bis zur Entfärbung erhitzt.

der Umsetzung desselben mit Salzsäure hat man Eis hinzuzufügen, um Verharzung zu vermeiden.

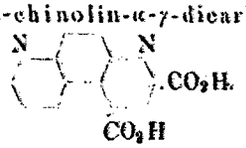
$C_{19}H_{11}JN_2O_2$. Ber. J 29.81. Gef. J 29.52.

Stellungsnachweis für die Nitrogruppe in der nitrirten Chino-*p*:*a*-*α*-phenylchinolin-*γ*-carbonsäure.

Da es von vornherein sehr wahrscheinlich war, dass bei der Nitrirung der Chino-*p*:*a*-*α*-phenylchinolin-*γ*-carbonsäure die Nitrogruppe die Orthostellung in demjenigen Chinolinkern der Säure besetzen würde, der mit keiner Carboxylgruppe verknüpft ist, so wurde, da das Bromatom in der oben beschriebenen Bromchino-*p*:*a*-*α*-phenylchinolin-*γ*-carbonsäure dieselbe Stellung inne hat, wie die Nitrogruppe in der Nitrosäure, das *o*-Brom-*p*-amidochinolin mit Brenztraubensäure und Benzaldehyd der Doebner'schen Synthese unterworfen und dabei in der That eine *o*-Bromchino-*p*:*a*-*α*-phenylchinolin-*γ*-carbonsäure erhalten, die mit der aus der Amidosäure dargestellten identisch ist. Ihr Schmelzpunkt lag bei 285° (uncorr.).

$C_{19}H_{11}BrN_2O_2$. Ber. Br 21.11. Gef. Br 20.89.

Chino-*p*:*α*-chinolin-*α*-*γ*-dicarbonsäure.



Wird die Chino-*p*:*a*-*α*-phenylchinolin-*γ*-carbonsäure in alkalischer Lösung mit übermangansaurem Kalium behandelt, so wird die Phenylgruppe aboxydirt und man erhält eine Dicarbonsäure.

Zum Zweck der Oxydation löse man die Chino-*p*:*a*-*α*-phenylchinolin-*γ*-carbonsäure in einem grossen Ueberschuss von Natronlauge und verdünne mit Wasser. Diese Lösung beschicke man so lange mit kleinen Mengen einer Kaliumpermanganatlösung, bis die Rothfärbung nach längerem Stehen der Flüssigkeit nicht mehr verschwindet. Der Ueberschuss des Oxydationsmittels wird durch Alkohol reducirt; darauf wird filtrirt und die Lösung zur Trockne verdampft. Schliesslich wird der Rückstand in wenig Wasser aufgenommen und mit verdünnter Salzsäure behutsam versetzt, wobei die Chino-*p*:*a*-chinolin-*α*-*γ*-dicarbonsäure in Form eines weissen Niederschlages ausfällt. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 248° (uncorr.); in Eisessig ist sie schwer löslich.

$C_{14}H_8N_2O_4$. Ber. C 62.69, H 2.98.
Gef. » 62.43, » 2.96.

Das Silbersalz fällt als amorpher, weisser Niederschlag aus, wenn man eine Lösung des reinen Natriumsalzes mit einer Silbernitratlösung versetzt.

$C_{12}H_6N_2(CO_2Ag)_2$. Ber. Ag 44.81. Gef. Ag 44.66.

Chino-*p*:*a*-*α*-phenylchinolin,



Bei der Darstellung dieser Base führte das folgende Verfahren zum Ziel: 8 g trocknes chino-*p*:*a*-*α*-phenylchinolin-*γ*-carbonsaures Natrium wurden mit der 4-fachen Menge Natronkalk gemischt und in einer kleinen, mit kurzem und zugleich weitem Abflussrohre versehenen Retorte aus schwer schmelzbarem Glase der Destillation unterworfen. Da die Oeffnung des Retortenhalses in das Wasser der Vorlage eintaucht, so ist bei der Destillation jeder Luftzug zu vermeiden, damit das Wasser der Vorlage nicht in die Retorte steigt. Das Chino-*p*:*a*-*α*-phenylchinolin verdichtet sich in dem Wasser zu einem weissen, festen Körper, der in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich ist. Aus Alkohol krystallisirt die Base in weissen Blättchen, deren Schmelzpunkt bei 183° (uncorr.) liegt.

$C_{15}H_{12}N_2$. Ber. C 84.37, H 4.69, N 10.94.
Gef. » 83.78, » 4.72, » 10.71.

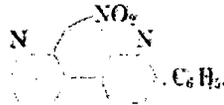
Versetzt man die salzsaure Lösung des Chino-*p*:*a*-*α*-phenylchinolins mit Platinchlorid, so fällt das Platindoppelsalz als grauer, krystallinischer Niederschlag aus.

$C_{15}H_{12}N_2.H_2PtCl_6$ Ber. Pt 29.17. Gef. Pt 28.92.

Um das Jodmethylat zu erhalten, hat man das Chino-*p*:*a*-*α*-phenylchinolin mit einem Ueberschuss von Jodmethyl im Einschlussrohr 3 Stunden auf 100° zu erhitzen, den Röhreninhalt mit Aether zu behandeln, um das überschüssige Jodmethyl zu entfernen, und den Rückstand darauf in Alkohol zu lösen und mit Thierkohle zu kochen. Aus dieser alkoholischen Lösung fällt man das Jodmethylat mit Aether aus und krystallisirt es aus verdünntem Alkohol um. Es krystallisirt in glänzenden, gelben Nadeln, die bei 242° (uncorr.) schmelzen.

$C_{15}H_{12}N_2.2CH_3J$. Ber. J 47.01. Gef. J 46.87.

o-Nitrochino-*p*:*a*-*α*-phenylchinolin,



Bei der Darstellung dieser Verbindung wurden je 4 g Chino-*p*:*a*-*α*-phenylchinolin in 20 g concentrirter Schwefelsäure gelöst und darauf in 40 g rauchende Salpetersäure eingetragen. Nach halbstündigem Stehen wurde das Reactionsgemisch in Wasser gegossen, wobei sich die nitrirte Base als solche ausscheidet.

Das *o*-Nitrochino-*p*:*a*-*α*-phenylchinolin ist ein gelber, krystallinischer Körper, der in Eisessig schwer löslich ist; sein Schmelzpunkt

liegt bei 281° (uncorr.). Mit concentrirter Salzsäure und Schwefelsäure bildet diese schwache Base Salze, die sich beim Eingiessen in Wasser in Säure und Base zerlegen.

Dass die Nitrogruppe in dieser Verbindung die bezeichnete Orthostellung einnimmt, wurde dadurch bewiesen, dass beim Erhitzen der *o*-Nitrochino-*p*:*a*-*α*-phenylchinolin-*γ*-carbonsäure mit Natronkalk ein Nitrochino-*p*:*a*-*α*-phenylchinolin überging, das mit diesem *o*-Nitroproduct identisch ist.

$C_{15}H_{11}N_3O_2$. Ber. N 13.95. Gef. N 13.55.

o-Amidochino-*p*:*a*-*α*-phenylchinolin, $C_{15}H_{13}N_3$.

Die Reduction der soeben beschriebenen Nitroverbindung geht sehr rasch von Statten, wenn man 4 g derselben in 5 g concentrirter Salzsäure löst und diese Lösung in eine solche von 10 g Zinnchlorür und 5 g Salzsäure giesst. Das Reactionsgemenge erwärmt sich stark, und nach dem Erkalten desselben scheidet sich das intensiv roth gefärbte Zinndoppelsalz aus. Dasselbe ist in Gegenwart von Eis mit Natronlauge zu zersetzen; hierbei löst sich die Zinnsäure, während die Base ungelöst zurückbleibt. Löst man dieselbe in Alkohol, so scheidet sie sich aus demselben nach langem Stehen in grünlichweissen Blättchen aus, die bei 222° (uncorr.) schmelzen.

Das Platindoppelsalz scheidet sich als purpurrother, krystallinischer Niederschlag aus, wenn man eine salzsaure Lösung der Base mit Platinchlorid versetzt.

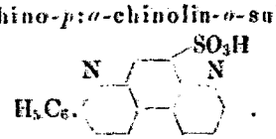
$(C_{15}H_{13}N_3)_2 . 3\,H_2PtCl_6$. Ber. Pt 32.90. Gef. Pt 32.65.

o-Oxychino-*p*:*a*-*α*-phenylchinolin.

Das *o*-Oxychino-*p*:*a*-*α*-phenylchinolin ist eine gelbrothe, krystallinische Substanz, die sich schwer in Alkohol löst; ihr Schmelzpunkt liegt bei 168° (uncorr.). Bei der Darstellung dieser Verbindung wurde *o*-Amidochino-*p*:*a*-*α*-phenylchinolin in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst, die Lösung mit Eis gekühlt und zu derselben so lange Natriumnitritlösung hinzugefügt bis ein Ueberschuss an salpetriger Säure deutlich nachzuweisen war. Nach 2-stündigem Stehen wurde die Lösung erhitzt, bis aller Stickstoff entwichen war, darauf wurde sie durch Zusatz von Eis gekühlt und dann alkalisch gemacht, wodurch die Base ausgefällt wurde.

$C_{15}H_{12}N_2O$. Ber. N 10.29. Gef. N 10.12.

α-Phenylchino-*p*:*a*-chinolin-*o*-sulfonsäure,



Zur Sulfonirung des Chino-*p*:*a*-*α*-phenylchinolins wurden 5 g der Base in 8 g 30-procentiger, rauchender Schwefelsäure gelöst und im

Oelbade auf 180° erhitzt. Nach dem Erkalten wird der Kolbeninhalt in Eiswasser gegossen; es scheidet sich alsdann die Sulfonsäure in Flocken aus. Zur Reinigung löst man dieselbe in heissem Wasser auf und kocht sie eine halbe Stunde mit Thierkohle. Beim Erkalten scheidet sie sich aus der filtrirten Lösung in Form einer mikrokrystallinischen Substanz von grünlicher Farbe aus, deren Schmelzpunkt über 350° liegt.

Zur Feststellung der Formel dieser Säure wurde das Barymsalz analysirt.

$(C_{15}H_{11}N_2SO_3)_2Ba$. Ber. Ba 16.98. Gef. Ba 16.72.

Chino-*p*:*α*-*α*-methylchinolin-*γ*-carbonsäure,



Die Chino-*p*:*α* *α*-methylchinolin-*γ*-carbonsäure stellt einen intensiv rothen, feinkrystallinischen Körper dar, der bei 205° (uncorr.) schmilzt. Sie löst sich schwer in siedendem Eisessig, sehr leicht aber in concentrirten anorganischen Säuren, sowie in Alkalien und Ammoniak.

Bei der Darstellung dieser Säure wurden 12 g Paraldehyd und 20 g Brenztraubensäure in 400 ccm absolutem Alkohol aufgenommen und die siedend heisse Lösung mit 30 g *p*-Amidochinolin, gelöst in absolutem Alkohol, versetzt. Die entstehende rothbraune Flüssigkeit lässt man mehrere Stunden sieden; es scheidet sich alsdann die Chino-*p*:*α*-*α*-methylchinolin-*γ*-carbonsäure in krystallinischer Form aus. Um sie zu reinigen, wird das Natriumsalz dargestellt, wobei harzige Producte zurückbleiben. Mit verdünnter Salzsäure wird die Säure aus ihrer Natriumsalzlösung abgeschieden.

$C_{14}H_{10}N_2O_2$. Ber. N 11.76. Gef. N 11.52.

Das Natriumsalz gewinnt man in der Weise, dass man Natronlauge mit der Säure im geringen Ueberschuss versetzt und von der ungelösten Säure abfiltrirt. Das Natriumsalz ist sehr hygroskopisch und sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Versetzt man alkoholische Lösungen desselben mit Aether bis zur milchigen Trübung, so krystallisirt es in Form feiner, hellgelber Nädelchen aus. Das zum Analysiren verwendete Salz muss bei 110° getrocknet werden.

$C_{14}H_9N_2O_2Na$. Ber. Na 8.85. Gef. Na 8.64.

Das Kupfersalz fällt in Form einer amorphen, grünen Substanz aus, wenn man eine Lösung des Natriumsalzes mit Kupfervitriollösung versetzt. Es ist in Wasser und Alkohol unlöslich.

$(C_{14}H_9N_2O_2)_2Cu$. Ber. Cu 11.73. Gef. Cu 11.53.

Löst man die Chino-*p*:*α*-*α*-methylchinolin-*γ*-carbonsäure in concentrirter Salzsäure und lässt die Lösung stehen, so krystallisirt aus

derselben das salzsaure Salz in kleinen, gelben Würfeln. Mit Wasser versetzt, zerfällt das Salz sofort in seine Bestandtheile.

$C_{14}H_{12}N_2O_4Cl_2$. Ber. Cl 22.83. Gef. Cl 22.56.

Ein Platindoppelsalz der Formel $(C_{14}H_{10}N_2O_2)_2.H_2PtCl_6$ fällt als brauner, krystallinischer Niederschlag aus, wenn man eine salzsaure Lösung der Säure mit einer alkoholischen Platinchloridlösung versetzt. Für die Analyse wurde das Doppelsalz bei 110° getrocknet.

Ber. Pt 21.92. Gef. Pt 21.78.

Ein Platindoppelsalz der Formel $C_{14}H_{10}N_2O_2.H_2PtCl_6$ entsteht dagegen, wenn man die organische Säure in concentrirter Salzsäure löst und zu der Lösung eine salzsaure Lösung von Platinchlorid setzt. Nach mehrstündigem Stehen des Gemisches krystallisiren braune Nadeln aus, welche die obige Zusammensetzung haben.

Ber. Pt 29.98. Gef. Pt 29.75.

Aus einer Lösung der Chino-*p*:*α*-*α*-methylchinolin-*γ*-carbonsäure in concentrirter Schwefelsäure krystallisiren beim Stehen hellgelbe, durchsichtige Nadeln des sauren schwefelsauren Salzes aus. Beim Kochen mit Wasser zerfällt das Salz in seine Bestandtheile.

$C_{14}H_{10}N_2O_2.2H_2SO_4$. Ber. H_2SO_4 45.16. Gef. H_2SO_4 45.07.

Chino-*p*:*α*-*α*-methylchinolin,  .

Diese Base wird in ganz analoger Weise wie die entsprechende Phenylverbindung gewonnen. Zum Zweck ihrer Darstellung wurde das Natriumsalz der Chino-*p*:*α*-*α*-methylchinolin-*γ*-carbonsäure mit der vierfachen Menge Natronkalk gemischt und in einer kleinen Retorte der trocknen Destillation unterworfen. Die übergehenden Dämpfe wurden in eine mit Wasser gefüllte Vorlage geleitet und verdichtet. Die Destillation geht in diesem Falle sehr leicht von Statten. — Die Base krystallisirt aus Alkohol in grünlich schillernden, seideglänzenden Nadeln. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 88° (uncorr.).

$C_{13}H_{10}N_2$. Ber. C 80.41, H 5.15, N 14.43.
Gef. » 80.28, » 5.12, » 14.22.

Vereinigt man concentrirte, salzsaure Lösungen der Base und des Platinchlorids, so scheidet sich das Platindoppelsalz als grauer, krystallinischer Niederschlag aus.

$C_{13}H_{10}N_2.H_2PtCl_6$. Ber. Pt 32.17. Gef. Pt 31.92.

Erhitzt man Chino-*p*:*α*-*α*-methylchinolin mit einem Ueberschuss von Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohr auf 100°, so bildet sich das Jodmethylat; schon nach 3 Stunden ist die ganze Masse fest geworden. Durch Kochen der alkoholischen Lösung mit Thierkohle

wird die Verbindung gereinigt; sie krystallisirt in dunkelbraunen Blättchen, die bei 257° (uncorr.) schmelzen.

$C_{13}H_{10}N_2.2JCH_3$. Ber. J 53.14. Gef. J 52.84.

Das Jodäthylat krystallisirt in dunkelbraunen, leicht brüchigen Säulen, die bei 239° (uncorr.) schmelzen; es wird in ähnlicher Weise wie das Jodmethylat dargestellt.

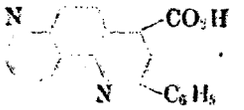
$C_{13}H_{10}N_2.2JC_2H_5$. Ber. J 50.20. Gef. J 49.83.

Freiburg i. B., den 2. October 1900.

479. C. Willgerodt und Erwin von Neander: Ueber Chino-*a*:*p*-*α*-phenyl- und Chino-*a*:*p*-*α*-methyl-Chinolin-*γ*-carbonsäure.

(Eingegangen am 10. October.)

Chino-*a*:*p*-*α*-phenylchinolin-*γ*-carbonsäure,



Bei der Darstellung der Chino-*a*:*p*-*α*-phenylchinolin-*γ*-carbonsäure wurde eine Lösung von 48 g *α*-Amidochinolin in 300 g absol. Alkohol in 3 Zügen mit 36 g Benzaldehyd und 29 g Brenztraubensäure, gelöst in 300 g absol. Alkohol, versetzt und nach jeder Zugabe ungefähr 3 Stunden gekocht. Es fällt dabei eine unreine Säure aus, von der die heisse Lösung abfiltrirt werden muss. Das Filtrat liefert beim Erkalten eine Masse, die äusserlich von der Säure kaum zu unterscheiden ist, wenngleich sie nur Spuren derselben enthält und zum grössten Theil aus harzigen Producten besteht. Dampft man, nachdem vom Harz abfiltrirt worden ist, einen Theil des Alkohols der Lösung ab und kocht dieselbe am Rückflusskühler, so scheidet sich wiederum Säure ab, und aus dem Filtrat wird auch wieder Harz erhalten. Man hat diese Operationen fortzusetzen, bis der Alkohol der Lösung fast ganz verdampft ist. Von halbreiner Säure werden auf diesem Wege nur 20—25 g aus den angegebenen Ausgangsmaterialien erhalten. Kocht man dieselbe mit Eisessig, so gehen alle Verunreinigungen und nur ein kleiner Theil der Säure in Lösung, aus der sich nur die Letztere beim Erkalten ausscheidet. Die reine, aus Eisessig umkrystallisirte Chino-*a*:*p*-*α*-phenylchinolin-*γ*-carbonsäure ist ein schwach gelb gefärbtes Pulver, das aus mikrokrystallinischen Nädelchen besteht; sie ist fast unlöslich in Alkohol, unlöslich in Wasser

und Aether. Der Schmelzpunkt dieser Säure liegt zwischen 353—355° (uncorr.).

$C_{19}H_{12}N_2O_2$. Ber. C 76.00, H 4.00, N 9.33.
Gef. » 75.80, » 4.39, » 9.67.

Erhitzt man die Säure in verdünntem Alkohol und fügt dann tropfenweise Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaction hinzu, so scheidet sich beim Erkalten der Lösung das Natriumsalz in länglichen, silberglänzenden Blättchen aus. Dasselbe Salz erhält man in silberglänzenden Nadeln, wenn man die Lösung des Ammoniumsalzes mit Natronlauge versetzt. Es ist sehr schwer löslich in conc. Natronlauge, leicht dagegen in heissem Wasser und sehr leicht in heissem Alkohol. Aus alkoholischen Lösungen wird es durch Aether wieder ausgefällt.

$C_{19}H_{11}N_2O_2Na$. Ber. Na 7.14. Gef. Na 6.90.

Das Kaliumsalz verhält sich fast genau so wie das Natriumsalz.

Das Ammoniumsalz krystallisirt in kleinen, farblosen Prismen, die anfangs Silberglanz zeigen, beim Liegen jedoch rosafarbig werden.

Die Salze der alkalischen Erden fallen als weisse, in Wasser unlösliche Pulver aus, wenn man die Lösung des Natriumsalzes mit Salzlösungen der alkalischen Erden versetzt.

Das Silbersalz wird durch doppelte Umsetzung des Natriumsalzes mit Silbernitrat dargestellt; es ist weiss und unlöslich in Wasser.

$C_{19}H_{11}N_2O_2Ag$. Ber. Ag 26.53. Gef. Ag 26.32.

Zum Zweck der Darstellung des Kupfersalzes wird die Natriumsalzlösung mit Kupfervitriol versetzt. Es entsteht dabei ein schwach grün gefärbtes, mikrokrystallinisches Pulver, das in Wasser und Alkohol unlöslich ist.

$(C_{19}H_{11}N_2O_2)_2Cu$. Ber. Cu 9.53. Gef. Cu 9.89.

Löst man die Chino-*α*:*p*-*α*-phenylchinolin-*γ*-carbonsäure in wenig heisser, concentrirter Salzsäure auf, so scheidet sich beim Erkalten das salzsaure Salz in mikrokrystallinischem Zustande aus. Da es schon beim Auswaschen mit Aether-Alkohol dissociirt, so muss es nach dem Abfiltriren sofort auf einem Thontteller abgepresst und im Exsiccator getrocknet werden.

$C_{19}H_{12}N_2O_2.HCl$. Ber. HCl 10.55. Gef. HCl 10.38.

Verdünnt man concentrirte Salpetersäure mit wenig Wasser und löst die Säure darin auf, so bildet sich das Nitrat; mit Wasser ist dasselbe ebenso leicht zersetzlich wie das salzsaure Salz.

$C_{19}H_{12}N_2O_2.HNO_3$. Ber. HNO_3 17.36. Gef. HNO_3 17.57.

Aus einer Lösung der Säure in mässig verdünnter Schwefelsäure krystallisirt das saure schwefelsaure Salz in kleinen, röth-

lichen Prismen, die sich sternförmig zusammenlagern; auch dieses Salz ist mit Wasser leicht zersetzlich.

$C_{19}H_{12}N_2O_2 . 2H_2SO_4$. Ber. H_2SO_4 39.52. Gef. H_2SO_4 38.87.

Um das Platindoppelsalz zu erhalten, löse man die Säure in concentrirter Salzsäure und versetze die Lösung mit Platinchlorid. Das ausfallende Doppelsalz ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Salzsäure, löslich dagegen in heissem Alkohol, aus dem es sich in röthlich gefärbten, sehr kleinen Nädelchen ausscheidet.

$(C_{19}H_{12}N_2O_2)_2 . H_2PtCl_6$. Ber. Pt 19.22. Gef. Pt 19.00.

Mit Essigsäure vermag die Chino-α:p-α-phenylchinolin-γ-carbonsäure kein Salz zu bilden; löst man sie in der Hitze darin auf, so scheidet sie sich nicht als Salz, sondern als Säure aus.

Die Ester der Säure lassen sich nicht dadurch gewinnen, dass man alkoholische Lösungen derselben mit Salzsäuregas behandelt, sie müssen vielmehr über das Silbersalz, das mit Jodalkylen zu erhitzen ist dargestellt werden. Aus Alkohol umkrystallisirt, stellt der Methylester ein weisses, mikrokrystallinisches Pulver dar, das bei 158° (uncorr.) schmilzt. In Alkohol ist derselbe leicht, in Aether schwer löslich, in Wasser unlöslich.

$C_{19}H_{14}N_2O_2$. Ber. C 76.43, H 4.46.
Gef. » 76.24, » 4.56.

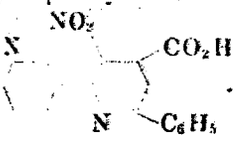
Während die Säure kein Jodmethylat zu bilden scheint, entsteht ein solches beim Ester sehr leicht. Wenn man bei der Darstellung des Esters das Silbersalz mit einem Ueberschuss von Jodmethyl behandelt, so erhält man das Jodmethylat des Methylesters. In heissem Alkohol gelöst, scheidet es sich beim Erkalten der Lösung in gelben Nadeln aus, die unter Zersetzung bei 262° (uncorr.) schmelzen. Das Jodmethylat ist auch in Wasser ziemlich leicht löslich, unlöslich dagegen in Aether.

$C_{21}H_{17}N_2O_2J$. Ber J 27.85. Gef. J 27.73.

Der Aethylester der Chino-α:p-α-phenylchinolin-γ-carbonsäure ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, aus denen er sich als weisses, mikrokrystallinisches Pulver ausscheidet, das bei 116° (uncorr.) schmilzt.

$C_{21}H_{16}N_2O_2$. Ber. C 76.83, H 4.88.
Gef. » 76.61, » 4.97.

o-Nitrochino-α:p-α-phenylchinolin-γ-carbonsäure.



Zur Nitrirung des Ausgangsmaterials wurden je 5 g desselben in 20 g concentrirter Schwefelsäure gelöst und allmählich einer Mischung

von 20 g 40 pCt. Anhydrid enthaltender Schwefelsäure und 30 g rother, rauchender Salpetersäure einverleibt. Nach dem Sieden der Mischung giesse man den erkalteten Kolbeninhalt in kaltes Wasser, wobei das Nitroproduct in hellgelben Flocken ausfällt. Erst nach öfterem Umkrystallisiren der Nitrosäure aus Eisessig wird sie rein erhalten; sie zeigt alsdann einen Schmp. von 285° (uncorr.) und stellt ein hellgelbes, mikrokrystallinisches Pulver dar, das sich in keinem anderen Lösungsmittel auflöst.

$C_{19}H_{11}N_3O_4$. Ber. N 12.17. Gef. N 12.23.

Bei der Darstellung der *o*-Amidochino-*a*:*p*-*α*-phenylchinolin-*γ*-carbonsäure, $C_{19}H_{13}N_3O_2$, reducirt man die in Salzsäure suspendirte Nitrosäure mit Zinnchlorür. Um das Zinn aus dem Zinndoppelsalz vollständig zu entfernen, wird das Salz in Wasser gelöst und lange Zeit mit Schwefelwasserstoff behandelt. Aus dem salzsauren Salz wird die Salzsäure durch Neutralisation mit Natriumcarbonat entfernt. — Die aus Alkohol umkrystallisirte Amidosäure stellt ein bräunliches Pulver dar, das bei 302 - 303° (uncorr.) schmilzt; in Wasser und Aether ist sie unlöslich.

Platindoppelsalz der *o*-Amidochino-*a*:*p*-*α*-phenylchinolin-*γ*-carbonsäure.

$(C_{19}H_{13}N_3O_2)_2$, H_2PtCl_6. Ber. Pt 18.67. Gef. Pt 18.79.

Das Platindoppelsalz der isomeren *o*-Amidochinolin-*p*:*a*-*α*-phenylchinolin-*γ*-carbonsäure hat die Formel $C_{19}H_{13}N_3O_2$, H_2PtCl_6.

o-Chlorchino-*a*:*p*-*α*-phenylchinolin-*γ*-carbonsäure.

Die *o*-Halogenchino-*a*:*p*-*α*-phenylchinolin-*γ*-carbonsäuren wurden analog dargestellt wie die entsprechenden *p*:*a*-Verbindungen. — In Wasser und Aether ist die gechlorte Säure unlöslich, in Alkohol und Eisessig dagegen löslich. Aus Alkohol umkrystallisirt, wird sie in Form eines hellbraunen, mikrokrystallinischen Pulvers erhalten, das bei 278° (uncorr.) schmilzt. Mit verdünnten Säuren vermag diese Säure keine Salze zu bilden.

$C_{19}H_{11}N_2O_2Cl$. Ber. Cl 10.61. Gef. Cl 10.28.

o-Bromchino-*a*:*p*-*α*-phenylchinolin-*γ*-carbonsäure.

Auch diese Säure ist unlöslich in Wasser und Aether, etwas löslich jedoch in heissem Alkohol, aus dem sie als hellbraunes Pulver gewonnen wird, das bei 286—288° (uncorr.) schmilzt. Mit Mineralsäuren vermag auch diese Säure keine Salze zu bilden.

$C_{19}H_{11}N_2O_2Br$. Ber. Br 21.11. Gef. Br 20.89.

Dass die Nitro- und Amido-Gruppe, sowie die Halogenatome in den besprochenen Säuren die angegebene Orthostellung einnehmen, wurde dadurch bewiesen, dass *o*-Brom-*a*-amidochinolin in *o*-Bromchino-*a*:*p*-*a*-phenylchinolin-*γ*-carbonsäure übergeführt wurde. Zu diesem Zwecke wurden 5 g *o*-Brom-*a*-amidochinolin in 25 g absolutem Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 2 g Brenztraubensäure und 3 g Benzaldehyd in 25 g absolutem Alkohol versetzt. Nach ungefähr eintägigem Kochen auf einem Wasserbade scheidet sich die *o*-Bromchino-*a*:*p*-*a*-phenylchinolin-*γ*-carbonsäure schon in der Hitze aus; sie schmilzt, wenn sie durch Auswaschen mit Alkohol und Eisessig gereinigt wird, bei 287–289° (uncorr.) und ist somit mit der oben erwähnten, aus *o*-Amidochino-*a*:*p*-*a*-phenylchinolin-*γ*-carbonsäure dargestellten, gebromten Säure identisch.

Beim Analysiren der aus *o*-Brom-*a*-amidochinolin gewonnenen Säure wurden 20.84 pCt. Brom gefunden und 21.11 pCt. Brom für $C_{19}H_{11}N_2O_2Br$ berechnet.

Chino-*a*:*p*-*a*-phenylchinolin-*γ*-carbon-sulfonsäure. $C_{19}H_{11}N_2O_2(SO_3H)$.

Diese Sulfonsäure wird erhalten, wenn man die Carbonsäure mit einer 20 pCt. Anhydrid enthaltenden Schwefelsäure ungefähr 2 Stunden auf 200° erhitzt. Aus dem Baryumsalz lässt sich die Sulfonsäure mit verdünnter Salzsäure freimachen; sie stellt ein weisses Pulver dar, das sich, wenn auch schwierig, in Wasser löst. Gegen 310° fängt diese Säure an, sich zu zersetzen, ohne vorher zu schmelzen.

Das Baryumsalz wird auf die gewöhnliche Weise dargestellt; es ist in Wasser leicht löslich und scheidet sich aus demselben in Form eines weissen Pulvers ab.

$C_{19}H_{10}N_2O_5SBa$. Ber. Ba 26.60. Gef. Ba 27.02.

Höchstwahrscheinlich wird die Sulfongruppe dieselbe Orthostellung in dieser Verbindung einnehmen, welche die Nitrogruppe in der Nitrosäure einnimmt. Ein Beweis dafür ist von uns nicht geführt worden.

o-Oxychino-*a*:*p*-*a*-phenylchinolin-*γ*-carbonsäure.

Da uns die Gewinnung der Oxysäure durch Ersatz der Amidogruppe durch Hydroxyl nicht gelungen ist, so sind wir, um dieselbe darzustellen, vom *a*-Nitro-*o*-amidochinolin ausgegangen. Diese Verbindung wurde in das bei 173° schmelzende *o*-Oxy-*a*-nitrochinolin übergeführt, das identisch ist mit demjenigen, das Matteoschatt[1]) schon auf anderem Wege gewonnen hatte. Das *o*-Oxy-*a*-nitrochinolin wurde amidirt und die Amidoverbindung mit Benzaldehyd und Brenz-

[1]) Freiburger Dissertation 1891.

traubensäure behandelt. Die so gewonnene und gereinigte *o*-Oxychino-*a*:*p*-*α*-phenylchinolin-*γ*-carbonsäure schmilzt bei 293° (uncorr.), sie ist mikrokrystallinisch, hellgelb von Farbe, unlöslich in Wasser und Aether, löslich in Alkohol und Eisessig.

$C_{19}H_{12}N_2O_3$. Ber. N 8.86. Gef. N 9.03.

Versetzt man die Lösung des in Wasser sehr leicht löslichen Natriumsalzes der Säure mit Chlorbaryum, so fällt das in Wasser schwer lösliche **Baryumsalz** aus.

$C_{19}H_{10}N_2O_3Ba$. Ber. Ba 30.38. Gef. Ba 30.46.

Chino-*a*:*p*-*α*-phenylchinolin,



Beim Erhitzen der reinen Chino-*a*:*p*-*α*-phenylchinolin-*γ*-carbonsäure mit Natronkalk auf hohe Temperatur geht ein hellgelb gefärbtes Oel über, das in Wasser aufzufangen ist. Nachdem man von der plastischen Masse, zu der das Oel erstarrt, das Wasser abgegossen hat, nimmt man sie in heissem Alkohol auf und fällt sie mit Wasser. Erst nach längerem Stehen oder Rühren mit der Turbine ballt sich das ausgeschiedene, feine Pulver zusammen und kann dann durch Filtriren von suspendirten, öligen Verunreinigungen getrennt werden, die durch das Filter ablaufen. Die auf dem Filter zurückbleibende Base kann aus Alkohol und Aether umkrystallisirt werden; sie scheidet sich aus diesen Lösungsmitteln in Form derber, weisser Nadeln aus, die bei 129° (uncorr.) schmelzen. — In Wasser ist diese Verbindung unlöslich.

$C_{18}H_{12}N_2$. Ber. C 84.38, H 4.69, N 10.94.
Gef. » 84.21, » 4.91, » 10.60.

Das **Platindoppelsalz** wird auf dem gewöhnlichen Wege dargestellt; es ist ein in Wasser unlösliches, in Alkohol lösliches, röthliches Pulver.

$C_{18}H_{12}N_2.H_2PtCl_6$. Ber. Pt 29.17. Gef. Pt 28.84.

o-Nitrochino-*a*:*p*-*α*-phenylchinolin.

Verwendet man bei der Nitrirung der Base ein aus gleichen Theilen Salpetersäure und Schwefelsäure bestehendes Gemisch, dem nur eine geringe Menge rauchender Schwefelsäure zugesetzt ist, so geht der Nitrirungsprocess leicht und rasch von Statten. Wird die erhaltene Nitroverbindung aus Eisessig umkrystallisirt, so erhält man ein hellgelbes, mikrokrystallinisches Pulver, das bei 218° (uncorr.) schmilzt; in Wasser und Aether ist sie unlöslich, in Alkohol sehr schwer löslich.

$C_{18}H_{11}N_3O_2$. Ber. N 13.95. Gef. N 14.32.

o-Amidochino-*α*:*p*-*α*-phenylchinolin, $C_{18}H_{13}N_3$.

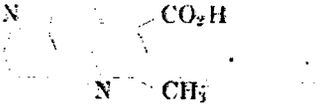
Das beim Reduciren der Nitrobase erhaltene Zinndoppelsalz liefert, wenn es mit einem Ueberschuss von Natronlauge versetzt wird, die in Wasser unlösliche Amidobase. Wird das *o*-Amidochino-*α*:*p*-*α*-phenylchinolin in Alkohol aufgelöst, so scheidet es sich aus demselben nach längerem Stehen der Lösung in weissen Krusten aus. Es schmilzt bei 232° (uncorr.) und ist unlöslich in Wasser, Aether und Chloroform.

Merkwürdiger Weise entspricht das Platindoppelsalz, das aus einer Lösung der Amidobase in concentrirter Salzsäure durch Zusatz von Platinchlorid erhalten wurde, der Formel $(C_{18}H_{13}N_3)_2.H_2PtCl_6$, während das Platindoppelsalz des *o*-Amidochino-*p*:*α*-phenylchinolins die Zusammensetzung $(C_{18}H_{13}N_3)_2.3H_2PtCl_6$ hat. Beim Analysiren des obigen Salzes wurden 20.67 pCt. statt 20.39 pCt. Pt gefunden.

Dass die Nitrogruppe in dem beschriebenen Nitrochino-*α*:*p*-*α*-phenylchinolin die Orthostellung einnimmt, wurde dadurch bewiesen, dass dasselbe bei der Destillation eines Gemisches, bestehend aus *o*-Nitrochino-*α*:*p*-*α*-phenylchinolin-*γ*-carbonsäure und Natronkalk, erhalten wurde.

Chino-*o*-sulfonsäure-*α*:*p*-*α*-phenylchinolin, $C_{18}H_{11}N_2(SO_3H)$, entsteht, wenn man die zu Grunde liegende Base in einer 20 pCt. Anhydrid enthaltenden Schwefelsäure auflöst und die Lösung 2 Stunden auf 200° erhitzt. Giesst man hierauf das Reactionsgemisch in kaltes Wasser, so scheidet sich der grösste Theil der Sulfonsäure aus. Sie ist unlöslich in Aether, sehr schwer löslich in heissem Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol. Kocht man die alkoholische Lösung der Sulfonsäure mit Thierkohle, so erhält man sie als bläulichgraues Pulver, das beim Erhitzen zusammensintert und sich gegen 250° zersetzt. — Beim Analysiren des Baryumsalzes, $(C_{18}H_{11}N_2.SO_3)_2Ba$ wurden 17.19 pCt. Ba gefunden und 16.97 pCt. Ba berechnet.

Chino-*α*:*p*-*α*-methylchinolin-*γ*-carbonsäure,



Vereinigt man eine Lösung von 30 g *α*-Amidochinolin in 200 g absolutem Alkohol mit einer solchen von 18 g Brenztraubensäure und 10 g Paraldehyd in 200 g absolutem Alkohol und kocht das Gemisch 2 Tage lang, so scheidet sich die Chino-*α*:*p*-*α*-methylchinolin-*γ*-carbonsäure ziemlich vollständig aus. Sie stellt ein orangerothes Pulver dar, das durch Waschen mit Eisessig von seinen Verunreinigungen befreit wird. Diese Säure ist unlöslich in Wasser und Aether, fast

unlöslich in Alkohol, aber löslich in Eisessig; sie schmilzt bei 309—310° (uncorr.). — Das salzsaure Salz dieser Verbindung löst sich sehr schwer in concentrirter Salzsäure. Das Natriumsalz ist im Vergleich zu dem der entsprechenden α-Phenylsäure in Wasser sehr leicht löslich.

$C_{14}H_{10}N_2O_2$. Ber. C 70.59, H 4.20, N 12.76.
Gef. » 70.28, » 4.42, » 12.21.

Freiburg i. B., den 8. October 1900.

480. Ford. Tiemann: Ueber die beiden Campholytsäuren und die Lauronolsäure.

(Aus dem Berliner I. Chem. Universitätslaboratorium.)
[Mitbearbeitet und veröffentlicht von M. Kerschbaum und H. Tigges.]

(Eingegangen am 2. October.)

Im weiteren Verlaufe der Arbeiten, welche Tiemann behufs Aufklärung der Constitution des Camphers aufgenommen hat und welche in einer Reihe von Abhandlungen[1]) niedergelegt sind, wurden auch die nächst niederen Homologen der Campholensäure und diesen nahestehende Glieder in den Kreis der Untersuchung gezogen. Es soll im Nachstehenden über die Resultate dieser Arbeiten, welche vorläufig nicht weiter fortgesetzt werden sollen, berichtet werden.

Die Untersuchung dehnte sich aus:

I. auf die von Walker[2]) einerseits und von Noyes[3]) andererseits dargestellte und hauptsächlich von letzterem Forscher untersuchte *cis-trans*-campholytische Säure $C_9H_{14}O_2$;

II. auf die Isolauronolsäure, welche von Walker[4]) unter dem Namen camphotetische Säure, weiter von Koenigs und Hörlin[5]) und von Noyes[6]) (*cis* campholytische Säure) auf verschiedenen Wegen dargestellt und untersucht wurde. Blanc[7]) hat durch eine elegante und bequeme Darstellungsweise und durch eine eingehende Untersuchung wesentlich zur Aufklärung der Constitution dieser Säure beigetragen;

III. auf die Lauronolsäure, welche von Fittig und Woringer[8]), weiter von Aschan[9]) und Noyes[10]) dargestellt wurde.

[1]) Diese Berichte 28, 1079, 2151, 2166, 2191; 29, 119, 2612, 2807, 2807, 3006; 30, 242, 321, 404.
[2]) Journ. Chem. Soc. 63, 498.
[3]) Diese Berichte 28, 548.
[4]) Journ. Chem. Soc. 63, 504.
[5]) Diese Berichte 26, 814.
[6]) Diese Berichte 28, 548.
[7]) Bull. soc. chim. 15, 1191.
[8]) Ann. d. Chem. 227, 6.
[9]) Diese Berichte 27, 3504.
[10]) Am. Chem. Journ. 16, 502; 17, 432; 18, 2.

An dieser Stelle möchten wir, ohne den betreffenden Autoren in irgend welcher Weise zu nahe treten zu wollen, im Interesse einer einheitlichen Nomenclatur den von Noyes[1]) zuerst gemachten Vorschlag wiederholen, die verschiedenen Namen, mit welchen die beiden campholytischen Säuren bedacht wurden und welche nur Verwirrung hervorrufen, aufzuheben und dafür die von Noyes aus β-Campheraminsäure dargestellte flüssige Säure $C_9H_{14}O_2$ als α-campholytische Säure oder α-Campholytsäure[2]) zu bezeichnen und der aus der α-Campholytsäure durch Behandeln mit Säuren und nach anderen Methoden erhältlichen bisher camphotetische, *cis* campholytische und Isolauronolsäure genannten Säure, Schmp. 135.5°, den Namen β-Campholytsäure oder β-campholytische Säure beizulegen. Die Vorzeichen α und β wurden für die Campholytsäuren gewählt, um dadurch ihre Beziehungen zu den höheren Homologen, der α- bezw. β-Campholensäure, zum Ausdruck zu bringen. Die Lauronolsäure könnte, als mit den beiden vorhergehenden Säuren nicht zusammenhängend, ihren Namen beibehalten. Dagegen müsste die durch Oxydation der β-Campholytsäure entstandene, bisher Isolauronsäure genannte Säure die Bezeichnung Isocampholytonsäure erhalten.

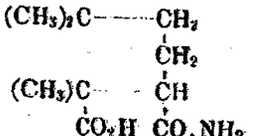
I. α-Campholytsäure (*cis-trans*-campholytische Säure).

[Bearbeitet von M. Kerschbaum.]

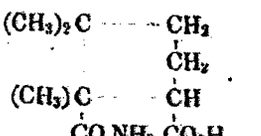
Diese Säure wurde ohne wesentliche Abänderungen nach der von Noyes[3]) angegebenen Methode dargestellt.

Als Ausgangsmaterial dient die β-Campheraminsäure, über welche von Noyes und zu gleicher Zeit von Hoogewerff und van Dorp[4]) berichtet wurde und welche durch Aufspaltung von Camphersäureimid mit verdünnter Natronlauge gewonnen wird. Durch Einwirkung von unterbromigsaurem Natron in alkalischer Lösung auf β-Campheraminsäure wird die Dihydroaminocampholytsäure erhalten. Durch Behandeln dieser Letzteren mit nascirender salpetriger Säure stellte Noyes eine Oxysäure, die oxydihydrocampholytische Säure und die (*cis trans*) α-campholytische Säure dar.

Noyes stellte auf Grund der Beziehung des Isonitrosocamphers zur α-Campheraminsäure für die α- und β-Campheraminsäure folgende Formeln auf:



α-Campheraminsäure



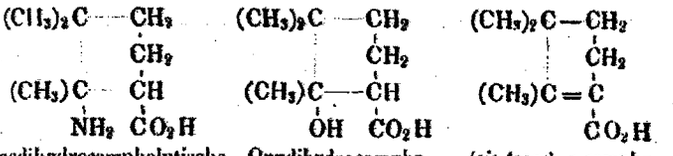
β-Campheraminsäure.

[1]) Am. Chem. Journ. 22, 4 (Anmerkung).

[2]) Der Name »Campholytsäure« ist von Beilstein angenommen (Ergänzungsband I, S. 211—212, Lief. 4) und daher vorzuziehen.

[3]) Am. Chem. Journ. 16, 307, 502. [4]) Rec. trav. chim. 14, 252.

Den aus der β-Campheraminsäure erhaltenen Derivaten müsste demnach folgende Constitution zukommen.



Aminodihydrocampholytische Säure

Oxydihydrocampholytische Säure

(*cis-trans*) α-campholytische Säure.

Die Formel der Oxysäure stützt Noyes mit der Begründung, dass die schwere Oxydirbarkeit derselben für eine tertiäre Oxygruppe spreche; die Oxygruppe müsse in β-Stellung zur Carboxylgruppe stehen, da die Oxysäure mit Säuren kein Lacton gebe.

Diese von Noyes aufgestellten Constitutionsformeln sind nicht in Einklang zu bringen mit Beobachtungen, welche anlässlich der Wiederholung der Noyes'schen Versuche gemacht wurden.

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die Aminodihydrocampholytische Säure wurde nämlich neben der Oxy- und der ungesättigten Säure in guter Ausbeute ein Lacton erhalten, welches der Oxysäure entspricht, weiter wurde durch den Abbau der campholytischen Säure zu Dimethyltricarballylsäure die Constitution der Ersteren unzweifelhaft festgelegt.

Die Versuche sind im Folgenden beschrieben:

Das bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf aminodihydrocampholytische Säure erhaltene Oel wurde nach Noyes 2—3 Mal mit wenig Ligroïn ausgeschüttelt. Dieses löst die gebildete α-Campholytsäure und das Lacton, lässt jedoch den grössten Theil der Oxysäure ungelöst. Diese Letztere wird durch Ausäthern gewonnen. Der Aetherrückstand erstarrt sofort, und die Oxysäure kann durch Umkrystallisiren aus Essigester leicht gereinigt werden.

Oxydihydrocampholytische Säure, $C_9H_{16}O_3$.

Dieselbe zeigte alle von Noyes angegebenen Eigenschaften. Schmp. 132—133°.

Die Säure lässt sich in vacuo unzersetzt destilliren. Eine 33-procentige, alkoholische Lösung drehte im dm-Rohr + 19°20'.

Versuche, die Säure mit Natriumsuperoxyd und Permanganat zu oxydiren, hatten keinen Erfolg; in beiden Fällen wurde die unveränderte Säure zurückerhalten.

Durch Behandeln der Säure mit verdünnter Schwefelsäure geht dieselbe unter Wasserabspaltung glatt in die β-Campholytsäure vom Schmp. 133.5° (Isolauronolsäure) über.

Campholytolacton, Schmp. 115–116°.

Die aus dem oben beschriebenen Reactionsproduct gewonnene Ligroïnlösung des Lactons und der *a*-campholytischen Säure wird abgesiedet und der Rückstand mit Wasserdampf übergetrieben; beide Körper sind leicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Das Destillat wird ausgeäthert und der Aetherrückstand mit concentrirter Sodalösung geschüttelt, wobei sich das Lacton theilweise fest abscheidet, während die Campholytsäure in Lösung geht. Durch Ausäthern der alkalischen Lösung wird das Lacton gewonnen. Beim Abdampfen der ätherischen Lösung auf dem Wasserbade erstarrt der Rückstand sofort zu einer durchsichtigen, wachsartigen Masse. Dieselbe wird auf Thon abgesaugt und, da sie sich nicht umkrystallisiren lässt, durch mehrmalige Destillation mit Wasserdämpfen gereinigt. Der im Wasser krystallinisch suspendirte Körper wird abgesaugt und auf Thon getrocknet.

Der Schmelzpunkt liegt zwischen 115—116°, derselbe wird durch geringe Verunreinigungen sehr herabgedrückt. Das auf diese Weise erhaltene Lacton bildet eine campherähnliche Masse von eigenthümlichem Geruch. Das Einathmen der Dämpfe erzeugt Kopfschmerzen.

In allen Lösungsmitteln ausser Wasser sehr leicht löslich.

Das Lacton siedet unter 8 mm Druck bei 105–108°, unter gewöhnlichem Druck unzersetzt bei 228—230°.

$C_9H_{14}O_2$. Ber. C 70.13, H 9.09.
Gef. » 70.01, » 9.20.

Gegen Permanganat ist die wässrige Lösung des Lactons sehr beständig.

Beim Kochen mit Alkalien wird das Lacton aufgespalten und geht als Salz der entsprechenden Oxysäure in Lösung.

Das auf diese Weise dargestellte Baryumsalz scheidet sich aus einer concentrirten Lösung krystallinisch aus. Bei der Analyse gab das bei 125° getrocknete Salz folgende Zahlen. (Das Baryum als Baryumsulfat bestimmt.)

$(C_9H_{15}O_3)_2Ba$. Ber. Ba 28.60. Gef. Ba 29.28.

Die zugehörige Oxysäure wurde folgendermaassen gewonnen. Das Lacton wurde mit 15-procentiger Natronlauge einige Zeit am Rückflusskühler gekocht. Die erkaltete Lösung wird ausgeäthert, zur Entfernung von unverändertem Lacton, und die alkalische Lösung vorsichtig in der Kälte schwach angesäuert. Der Aetherauszug erstarrt nach dem Abscheiden des Aethers rasch krystallinisch. Durch Umkrystallisiren aus Essigester wird die Oxysäure in schönen, breiten Nadeln erhalten vom Schmp. 121°. Der Letztere konnte trotz mehrfachen Umkrystallisirens nicht höher erhalten werden.

$C_9H_{16}O_3$. Ber. C 62.79, H 9.30.
Gef. » 62.43, » 9.46.

Ausser dem Schmp. zeigt diese Oxysäure alle Eigenschaften der direct bei der Diazotirung neben dem Lacton erhaltenen oxydihydrocampholytischen Säure vom Schmp. 132°. Dieselbe giebt ebenfalls wie die Letztere beim Behandeln mit Säuren kein Lacton, sondern geht unter Wasserabspaltung in die ungesättigte β-Campholytsäure (Isolauronolsäure) über.

Der Grund der verschiedenen Schmelzpunkte ist nicht ersichtlich, er beruht vielleicht auf einer *cis-trans*-Isomerie. Jedenfalls glauben wir annehmen zu dürfen, dass durch die Auffindung des Lactons und der entsprechenden Oxysäure dargethan ist, dass in der Oxydihydrocampholytischen Säure die Oxygruppe nicht, wie Noyes annimmt, in β-Stellung zur Carboxylgruppe steht, sondern in γ-Stellung.

Die Umlagerung der Oxysäure in die β-campholytische Säure geht äusserst leicht vor sich, die Lage der Atome in der Oxysäure muss dieser Umlagerung überaus günstig sein, und es wird durch dieselbe die in normaler Weise zu erwartende Lactonbildung verhindert.

α-Campholyt-Säure.

Die oben beschriebene, durch Ausäthern von dem Lacton getrennte Natronlösung der campholytischen Säure wird vorsichtig in der Kälte mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und sofort ausgeäthert. Die Aetherlösung wird getrocknet und der nach dem Wegjagen des Aethers bleibende Rückstand im Vacuum destillirt. Ohne Hinterlassung eines grösseren Rückstandes siedet die auf diese Weise gewonnene Säure unter 8 mm Druck bei 126—128°, unter 15 mm Druck bei 139—140°. Bei gewöhnlichem Druck siedet die reine Säure unter Zurücklassen von wenig dunkelgefärbten Zersetzungsproducten bei 235—236° (uncorr.), durch einen geringen Gehalt an Lacton wird der Siedepunkt sehr herabgedrückt. Die Reinheit der Säure kann durch Titration festgestellt werden.

Frisch destillirt, bildet die Säure ein nahezu wasserhelles Oel, welches bei längerem Stehen eine schwach gelbe Farbe annimmt.

$C_9H_{14}O_2$. Ber. C 70.13, H 9.09.
Gef. » 69.67, 69.68, » 8.82, 9.17.

Titration: 0.2762 g Sbst.: 18.00 ccm $^1/_{10}$-*n*.-NaOH.
Für $C_9H_{14}O_2$ ber.: 17.94 » » » »

Spec. Gewicht bei 17° = 1.014. n_D 1.47116, α_D —73° bei 45°.
Molek.-Refract. gef. 42.47.
Für $C_9H_{14}O_2$ ber. 42.73.

Von den Salzen ist charakteristisch das Kupfersalz.

Dasselbe scheidet sich beim Schütteln der Säure mit Kupferacetatlösung aus und ist in Aether löslich.

Wie Noyes beobachtet hat, geht die campholytische Säure unter der Einwirkung von Säuren glatt in die β-campholytische Säure (Isolauronolsäure) über.

Oxydation der α-Campholyt-Säure mit Permanganat.

Diese Oxydationsmethode ergab insofern keine guten Resultate, als der grösste Theil der Säure anscheinend verharzte und dadurch die gebildeten Producte schwierig zu trennen waren. Doch war es möglich, in geringer Menge zwei verschiedene krystallisirte Säuren zu erhalten, deren eine der zu erwartenden Dioxysäure entspricht.

Die Säure wurde in Sodalösung unter Eiskühlung mit Permanganat ($1^1/_2$ At. Sauerstoff) oxydirt. Die nach dem Erhitzen vom Braunstein abfiltrirte Lösung wurde angesäuert und ausgeäthert. Der Aetherrückstand wurde zur Entfernung unveränderter Säure mit Wasserdampf behandelt, der Rückstand abgedampft und in heissem Essigester aufgenommen. Beim Erkalten krystallisirte in geringer Menge ein Körper aus. Derselbe bildet, mehrmals aus Essigester umkrystallisirt, prismatische Säulen vom Schmp. 192° (unter Zersetzung). Schwer löslich in kaltem Wasser und Essigester, etwas leichter löslich in den heissen Flüssigkeiten.

Die wässrige Lösung giebt mit Kupferacetat beim Kochen keinen Niederschlag.

$C_9H_{14}O_4$. Ber. C 58.06, H 7.53.
Gef. » 57.84, » 7.71.

Titration: 0.116 g Sbst.: 6.1 ccm $^1/_{10}$-n.-NaOH.
Für $C_9H_{14}O_4$ ber.: 6.2 » » » »

Trotzdem wegen der geringen Menge die Ketonnatur dieser Säure nicht festgestellt werden konnte, dürften wir in der Annahme nicht fehlgehen, dass hier eine Ketonsäure der Constitution

$$(CH_3)_2C-CH.CO_2H$$
$$\quad\quad\quad

Säure erhalten werden, welche nach dem Umkrystallisiren den Schmp. 158° zeigte. Derbe, octaëderähnliche Gebilde.

$C_9H_{16}O_4$. Ber. C 57.44, H 8.51.
Gef. » 57.19, » 7.71.

Die Säure darf als Dioxydihydrocampholit-Säure angesehen werden. Mit Kupferacetat giebt die Säure in nicht zu verdünnten Lösungen einen Krystall-Niederschlag.

Andere Producte konnten auch bei Anwendung von mehr Permanganat bei der Oxydation der α-campholytischen Säure nicht erhalten werden.

Einmal konnten Spuren von Isolaurousäure und Dimethylhexanonsäure nachgewiesen werden, was auf eine geringe Verunreinigung der α-campholytischen Säure mit β-campholytischer Säure schliessen lässt.

Oxydation der α-campholytischen Säure mit verdünnter Salpetersäure.

Die Säure wurde in Portionen von 5 g mit einer Mischung von 40 g verdünnter und 10 g concentrirter Salpetersäure vorsichtig erwärmt, bis eben die Reaction eintritt, welche event. durch Kühlung möglichst abgeschwächt wird. Nachdem dieselbe beendigt war, wurden verschiedene Portionen vereinigt, noch etwas Salpetersäure zugefügt und die Letztere auf dem Wasserbade abgeraucht. Der Rückstand wird in Wasser aufgenommen und mit überschüssigem Kalk digerirt, um die gebildete Oxalsäure zu entfernen. Die abfiltrirte Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert, ausgeäthert und der Aetherrückstand mit Wasserdämpfen behandelt. Die dabei zurückbleibende wässrige Lösung kocht man einige Zeit mit überschüssiger Kupferacetatlösung. Der entstandene voluminöse Niederschlag wurde abgesaugt und mit heissem Wasser gewaschen. Das durch Zersetzen des Niederschlages erhaltene Oel zeigte keine Neigung zum Krystallisiren, dasselbe wurde im Vacuum destillirt.

Unter 12 mm Druck ging bei 190—200° ein nahezu farbloses Oel über, welches grösstentheils erstarrte. Die festen Theile wurden abgesaugt und aus Essigester umkrystallisirt. Schmp. 145°. Der Körper erwies sich als identisch mit dem Anhydrid der Dimethyltricarballylsäure.

$C_9H_{10}O_5$. Ber. C 51.61, H 5.38.
Gef. » 51.74, » 5.39.

Titration: 0.1495 g des Anhydrids in warmem Wasser gelöst brauchten 24.2 ccm $^1/_{10}$-n.-NaOH,
Für die 3-basische Säure $C_9H_{12}O_5$ berechnet 24.08 » $^1/_{10}$ » »

Das mit wenig Wasser erwärmte Anhydrid wird nach dem Abdampfen des Wassers sofort fest; der Körper zeigte nach dem Umkrystallisiren aus Essigester-Chloroform den Schmelzpunkt der Di-

methyltricarballylsäure = 156—157°. Die von dem oben beschriebenen Kupferniederschlage abfiltrirte Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert. Der mit Wasserdampf behandelte Rückstand erstarrte nach dem Abdampfen in kurzer Zeit nahezu vollständig. Die auf Thon abgesaugte Krystallmasse zeigte, aus Wasser umkrystallisirt, den Schmp. 85° und das Verhalten der Dimethylglutarsäure[1]).

$C_7H_{12}O_4$. Ber. C 52.50, H 7.50.
Gef. » 52.11, » 7.50.

Die Anilsäure zeigt den richtigen Schmp. 143°.

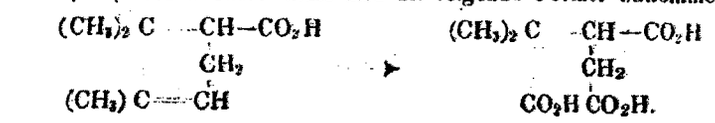
Bei einem anderen Oxydationsversuch wurde aus der Kupferlösung neben Dimethylglutarsäure ein Körper isolirt, der aus Wasser in octaëdrischen Krystallen vom Schmp. 191° krystallisirt.

$C_7H_{12}O_5$. Ber. C 45.16, H 6.04.
Gef. » 45.25, » 6.45.

Da die Säure nur in geringer Menge zu erhalten war, wurde dieselbe nicht weiter untersucht.

Als wesentliche Oxydationsproducte entstehen also nur Dimethyltricarballylsäure und Dimethylglutarsäure. Da die *α*-campholytische Säure sich mit Säuren umlagert zur *β*-campholytischen Säure, so könnte der Einwurf gemacht werden, die Dimethyltricarballylsäure sei kein normales Abbauproduct der campholytischen Säure. Folgende Ueberlegung lehrt jedoch, dass bei der Oxydation zu Dimethyltricarballylsäure keine Umlagerung stattfindet.

α-Campholytische Säure wird durch Säuren in die feste *β*-Säure umgelagert. Die Letztere wird, wie eingehende Versuche erwiesen haben, durch Salpetersäure glatt zu Dimethylglutarsäure oxydirt, ohne Bildung einer Spur Dimethyltricarballylsäure. Aus Dimethyltricarballylsäure kann mittels Salpetersäure ebenfalls keine Dimethylglutarsäure erhalten werden, wie verschiedene Versuche zeigten. Die Oxydation der *α*-campholytischen Säure mit verdünnter Salpetersäure geht also in der Weise vor sich, dass ein Theil der *α*-Säure in normaler Weise zu Dimethyltricarballylsäure oxydirt wird, ehe Umlagerung eintritt; ein anderer Theil der Säure wird in die *β*-Säure umgelagert, welche nunmehr bei der Oxydation Dimethylglutarsäure liefert. Der *α*-campholytischen Säure muss also die folgende Formel zukommen:



[1]) Dimethylglutarsäure fällt, wenn sie mit anderen Säuren gemischt ist, nicht oder nur zum geringen Theil aus, die reine Säure giebt ein krystallinisches Kupfersalz.

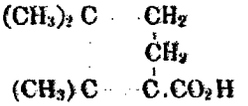
II. β-Campholyt-Säure (Isolauronolsäure).

Diese Säure wurde, wie in der Einleitung berichtet wurde, von mehreren Autoren auf verschiedenem Wege dargestellt und auch abgebaut. Die Resultate dieser Autoren decken sich vollständig. Auch durch eigene unabhängige Versuche, über welche Tiemann schon in der Naturforscherversammlung des Jahres 1897 zu Braunschweig[1]) berichtete, wurden vor längerer Zeit die Abbauproducte dieser Säure festgestellt. Da schon mehrfach darüber referirt wurde, ist es überflüssig, die Versuchsergebnisse näher zu beschreiben. Bei der Oxydation mit Permanganat entstehen Isocampholytonsäure (Isolauronsäure), $C_9H_{12}O_3$, Dimethylhexanonsäure, $C_8H_{14}O_3$, und Dimethylglutarsäure. Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure entsteht nur Dimethylglutarsäure neben Dimethylbernsteinsäure. Die Bildung von Dimethyltricarballylsäure konnte trotz eifrigen Suchens nicht constatirt werden.

Wir glauben nach diesem Befunde sicher annehmen zu können, dass die β-campholytische Säure nicht in einfachen Beziehungen steht zu der α-Campholytsäure. Die Letztere liefert bei der Oxydation Dimethyltricarballylsäure, die Erstere dagegen Dimethylglutarsäure. Wenn, wie Noyes annimmt, in den beiden Säuren nur eine *cis*- und *cis-trans*-Form vorläge, wäre es nicht verständlich, warum beide Säuren so sehr verschiedene Abbauproducte lieferten. Es muss beim Uebergang der α-Campholyt- in die β-Campholyt-Säure eine tiefgreifende Umlagerung stattfinden, wobei die optische Activität der Ersteren aufgehoben wird. In der β-campholytischen Säure (Isolauronolsäure) liegt daher kein normales Abbauproduct des Camphers vor, wie ja auch die verschiedenen Darstellungsweisen[2]) der β-Säure nur mit sauren, stark wirkenden Mitteln ausgeführt werden.

Aus der Constitution der β-campholytischen Säure auf die der Camphersäure und des Camphers zu schliessen, scheint nach den angeführten Ergebnissen nicht angängig zu sein.

Blanc[3]) legte auf Grund umfangreicher und sehr eingehender Studien der β-campholytischen Säure die Constitutionsformel:



bei.

[1]) Siehe die Verhandlungen darüber S. 80.

[2]) Königs u. Hörlin (Diese Berichte 26, 814) aus Sulfocamphylsäure durch Erwärmen mit überhitztem Wasserdampf auf 170—190°.

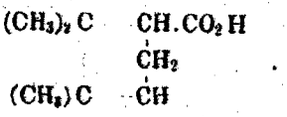
Noyes (loc. cit.) durch Einwirkung von Säuren auf oxydihydrocampholytische und campholytische Säure.

Blanc (Bull. soc. chim. 15, 1191) durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Camphersäureanhydrid.

[3]) Ann. Chim. Phys. (7) 18, 181.

Mit dieser Formel lässt sich die Aboxydation der Säure zu Dimethylglutarsäure sehr leicht erklären, während andererseits das Nichterhalten von Dimethyltricarballylsäure verständlich ist.

Der campholytischen Säure kommt auf Grund ihres Abbaues zu Dimethyltricarballylsäure folgende Constitution zu:



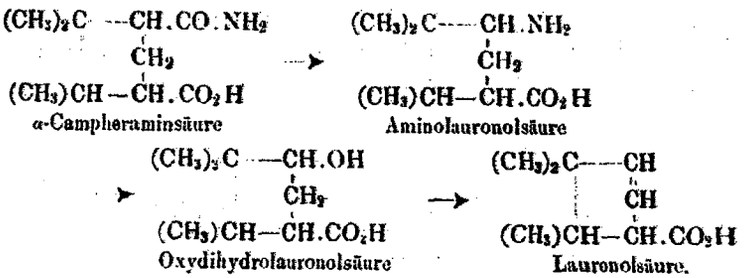
Aus dieser flüssigen Säure wird mittels Säuren die feste β-Campholytsäure erhalten.

Um diesen schwierigen Verhältnissen Rechnung zu tragen, müsste, so schwer man sich auch in eine solche Reaction eindenken kann, bei der Umlagerung der α-Säure in die β-Säure eine Wanderung der Carboxylgruppe angenommen werden. Wir geben dieser Vermuthung mit allem Vorbehalt Raum. Uebrigens wird in der folgenden Arbeit über eine Reaction des Campherringes berichtet, welche man sich ebenfalls nur durch Wanderung einer CN-Gruppe erklären kann.

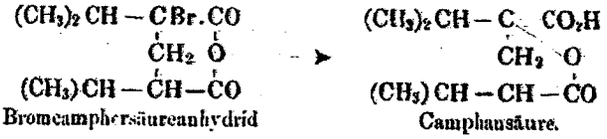
III. Lauronolsäure.

(Bearbeitet von H. Tigges.)

Wie die α-Campholytsäure aus β-Campheraminsäure, so lässt sich nach Noyes[1]) die Lauronolsäure aus α-Campheraminsäure nach folgendem Schema erhalten:



Ausserdem wurde die Lauronolsäure nach der von Fittig und Woringer[2]) angegebenen, von Aschan[3]) verbesserten Methode aus Bromcamphersäureanhydrid und Camphansäure dargestellt.



[1]) Am. Chem. Journ. 16, 502; 17, 432; 18, 2.
[2]) Ann. d. Chem. 227, 6. [3]) Diese Berichte 27, 3504.

Bei der Zersetzung des Bromcamphersäureanhydrids durch Alkalicarbonat erhält man Lauronolsäure und Camphansäure, die durch Wasserdampf getrennt werden. Die Camphansäure liefert dann bei der trocknen Destillation eine weitere Menge Lauronolsäure.

Unsere Untersuchung bezweckte zunächst einen Vergleich der Lauronolsäuren unter einander, dann aber besonders die Aufklärung ihrer Constitution, weil dadurch die Lage der Carbonylgruppe des Camphers festgestellt sein würde. Dieses Ziel wurde zwar nicht erreicht, immerhin mögen die Versuchsergebnisse hier kurz mitgetheilt werden.

Bei der durch salpetrige Säure bewirkten Zersetzung der Aminolauronolsäure nach Noyes entstehen Lauronolsäure $C_9H_{14}O_2$ und eine kleine Menge einer mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen Säure $C_9H_{18}O_3$ vom Schmp. 105°, sowie an neutralen Producten Campholacton $C_9H_{14}O_2$ und der Kohlenwasserstoff Laurolen C_8H_{14}. Die Trennung der sauren von den neutralen Körpern geschah mittels verdünnter, kalter Natronlauge.

Aus den sauren Producten wurde die Lauronolsäure durch Wasserdampf übergetrieben, wobei im Destillirkolben eine harzige Masse zurückblieb. Da hierin möglicherweise eine der Campholactonsäure isomere Säure $C_9H_{16}O_3$ enthalten sein konnte, die entstehen müsste, wenn die Camphersäure eine substituirte Bernsteinsäure wäre, so wurde die harzige Masse von vielen Destillationen gesammelt, soweit wie möglich im Vacuum destillirt, das Destillat in ein Kupfersalz verwandelt und daraus eine Säure vom Schmp. 105° abgeschieden. Die Analyse dieser Säure ergab jedoch nicht die Zusammensetzung $C_9H_{16}O_3$, sondern $C_9H_{18}O_3$. Es ist also wahrscheinlich eine Aufspaltung des Camphoceanringes erfolgt. Leider gestattete die geringe Menge der Substanz keine weitere Untersuchung

$C_9H_{18}O_3$. Ber. C 62.07, H 10.34.
Gef. » 62.05, » 10.33.

Die Lauronolsäure aus Aminolauronolsäure zeigt in ihren Eigenschaften kleine Verschiedenheiten von der Lauronolsäure nach Fittig und Woringer, bezw. Aschan, und wird deshalb von Noyes γ-Lauronolsäure genannt. Sie ist identisch mit der allocampholytischen Säure von Walker und Henderson[1]).

Die γ-Lauronolsäure siedete unter 12 mm Druck bei 130—132.5° und bildet ein hellgelbes Oel.

$C_9H_{14}O_2$. Ber. C 70.13, H 9.09.
Gef. » 69.92, » 9.25.

[1]) Journ. Chem. Soc. 67, 341.

Titration: 0.265 g verbrauchten 17.1 ccm $^1/_{10}$-*n*.-Kalilauge, während die Theorie 17.2 ccm verlangt.

$d = 1.0177$ bei 20^0

$n_D = 1.47155$

Mol.-Refraction = 43.38

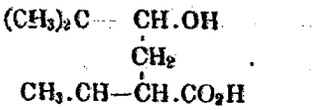
Ber. für $C_9H_{14}O_2$ = = 42.73

$\alpha_D = +145.9^0$ bei 20^0

Nicht jedes Mal wurde dieselbe Drehung beobachtet, vielmehr schwankte dieselbe im 10 cm-Rohr zwischen + 118 und + 146°. Da gleichwohl die Titration auf die Formel $C_9H_{14}O_2$ stimmende Werthe ergab, so muss man annehmen, dass die Säure ein Gemenge optisch verschiedener Modificationen der Lauronolsäure ist. Bei gewöhnlichem Druck siedet die Säure nicht unzersetzt, was durch Titration festgestellt wurde[1]). 0.2789 g des bei 225—235° siedenden Antheils verbrauchten 16.3 ccm statt 18.1 ccm $^1/_{10}$ *n*.-Natronlauge.

Die Lauronolsäure aus Camphansäure (Sdp. 128—130° bei 10 mm) und die Lauronolsäure aus Bromcamphersäureanhydrid (Sdp. 138° bei 17 mm) zeigten dieselbe Dichte und Lichtbrechung wie die γ-Lauronolsäure, siedeten aber bei gewöhnlichem Druck fast unzersetzt um 240°, allerdings unter Braunfärbung. Während die Lauronolsäure aus Camphansäure im 10 cm-Rohr eine zwischen + 110° und + 188° schwankende Drehung des polarisirten Lichtes hervorrief, zeigte dagegen die Lauronolsäure aus Bromcamphersäureanhydrid constant eine Drehung von + 199° im 10 cm-Rohr bei 19° und ist daher einheitlicher Natur.

Oxydihydrolauronolsäure,



Alle Lauronolsäuren lagerten sich beim Kochen mit Säuren zu etwa 50 pCt. um in dasselbe, von Fittig und Woringer[2]) beschriebene, in schönen, langen Prismen krystallisirende Campholacton vom Schmp. 50°.

Analyse des Campholactons aus der γ-Lauronolsäure (Noyes).

$C_9H_{14}O_2$. Ber. C 70.13, H 9.09.

Gef. » 70.03, » 9.31.

Spaltet man dieses Campholacton durch Kochen mit Natronlauge oder Barytwasser am Rückflusskühler auf und säuert die entstandene filtrirte Lösung unter guter Kühlung vorsichtig an, so scheidet sich die dem Campholacton entsprechende Oxydihydrolauronolsäure krystallinisch ab, welche, entgegen den Angaben von Fittig und Woringer[3]) sehr wohl haltbar ist und sich auch bei mehrtägigem Liegen

[1]) Vergl. auch Walker und Henderson, loc. cit.

[2]) Ann. d. Chem. 227, 10. [3]) Ann. d. Chem. 227, 11.

im Vacuumexsiccator nicht verändert. Aus Wasser krystallisirt sie in Prismen vom Schmp. 144—145° und ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Essigester, schwerer in Wasser und Ligroïn. Sie bildet ein schwer lösliches Kupfersalz. Beim Sieden im luftverdünnten Raume zersetzt sie sich in Campholacton, Wasser und eine bei 189° schmelzende Säure.

Analyse der Oxydihydrolauronolsäure: 1. aus γ-Lauronolsäure Noyes, 2. aus Lauronolsäure Fittig und Woringer.

$C_9H_{16}O_3$. Ber. C 62.79, H 9.30.
Gef. » 62.86, 62.76, » 9.26, 9.38.

Durch Erwärmen mit wenigen Tropfen verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade erhält man das Campholacton zurück.

Calciumsalz.

Weder Noyes[1]) noch Walker und Henderson[2]) haben aus der γ-Lauronolsäure, bezw. allo-campholytischen Säure das von Fittig und Woringer[3]) beschriebene, äusserst charakteristische Calciumsalz der Lauronolsäure erhalten. Bei der Wiederholung dieses Versuches erhielten auch wir zunächst ein Calciumsalz, welches sich beim Eindampfen seiner Lösung in Form von unregelmässigen Krystallkrusten ausschied. Durch fractionirte Krystallisation liess sich daraus jedoch das reine Calciumsalz in schön ausgebildeten, dendritisch verzweigten Prismen gewinnen, welches sich genau so abschied und genau so aussah, wie ein zum Vergleich dargestelltes Calciumsalz aus der nach Fittig und Woringer bereiteten Lauronolsäure.

$(C_9H_{13}O_2)_2Ca + 3H_2O$. Ber. H_2O 13.50, Ca 10.00.
Gef. » 13.40, » 10.40.

Es gelang nicht, neben diesem noch ein anderes, einheitlich aussehendes Calciumsalz aus dem Gemenge heraus zu fractioniren.

Einwirkung von Brom.

Aschan[4]) hat bei der Einwirkung von Brom auf Lauronolsäure ein bei 187° schmelzendes Bromcampholacton, $C_9H_{13}BrO_2$, bekommen. Walker und Henderson[5]) erhielten bei der gleichen Behandlung der allo-campholytischen Säure ein flüssiges Product mit zwei Atomen Brom im Molekül.

Lässt man auf γ-Lauronolsäure (Noyes) in Chloroformlösung die berechnete Menge Brom einwirken, wobei sich Bromwasserstoff entwickelt, und verjagt das Chloroform durch einen trocknen Luftstrom, so hinterbleibt ein Gemenge von einer Dibromdihydrolauronolsäure vom Schmp. 185° und wenig Bromcampholacton vom Schmp.

---

[1]) Am. Chem. Journ. 16, 502. [2]) Journ. Chem. Soc. 67, 341.
[3]) Ann. d. Chem. 227, 9.
[4]) Diese Berichte 27, 3505. [5]) Journ. Chem. Soc. 67, 343.

187°. Die Säure isolirt man durch Umkrystallisiren aus Benzol und Ligroïn.

$C_9H_{13}Br_2O_2$. Ber. Br 50.95. Gef. Br 51.25.

Löst man diese Säure in verdünnter Natriumcarbonatlösung und filtrirt schnell, so scheidet sich aus dem Filtrat nach kurzer Zeit ein isomeres Bromcampholacton ab, welches, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, Blättchen vom Schmp. 94° bildet.

$C_9H_{13}BrO_2$. Ber. Br 34.33. Gef. Br 34.31.

Das Bromcampholacton vom Schmp. 187° gewinnt man, indem man das Rohproduct der Einwirkung von Brom auf Lauronolsäure mit verdünnter Natriumcarbonatlösung anreibt und rasch filtrirt. Auf dem Filter bleibt dann das Bromcampholacton vom Schmp. 187° zurück, während sich das Isobromcampholacton vom Schmp. 94° aus dem Filtrat abscheidet.

Nach diesem Verfahren konnten auch in dem Bromirungsproduct von Lauronolsäure aus Camphansäure neben dem bei 187° schmelzenden Lacton geringe Mengen der Dibromsäure durch das bei 94° schmelzende Bromlacton nachgewiesen werden.

Neutrale Producte.

Die bei der Zersetzung der Aminolauronolsäure entstandenen, in verdünnter Natronlauge unlöslichen Producte wurden der fractionirten Destillation unterworfen.

Bei gewöhnlichem Druck wurden die bis 140° siedenden Antheile, Kohlenwasserstoff Laurolen, abdestillirt. Der Rückstand wurde im Vacuum gesiedet und bestand wesentlich aus Campholacton, das durch Kochen mit Barythydrat am Rückflusskühler und vorsichtiges Ansäuern der klaren Barytsalzlösung in Form der entsprechenden Oxysäure gewonnen wurde. Dieselbe schmolz bei 144—145° und erwies sich identisch mit der oben beschriebenen Oxydihydrolauronolsäure.

$C_9H_{16}O_3$. Ber. C 62.79, H 9.30.
Gef. » 63.10, » 9.45.

Mit wenig Salzsäure erwärmt, giebt die Säure das bei 50° schmelzende Campholacton.

Ein Isocampholacton vom Schmp. 23°, wie Noyes angiebt, konnte nicht aufgefunden werden.

Der Kohlenwasserstoff Laurolen[1]) wurde wiederholt über Na-

[1]) Vergl. auch Wreden, Ann. d. Chem. 187. 171. Reyher, Inaug.-Diss. Leipzig 1891, 51. Aschan, Ann. d. Chem. 290, 185. Noyes, Am. Chem. Journ. 17, 432. Walker und Henderson, Journ. Chem. Soc. 69, 750.

trium im Wasserstoffstrome destillirt. Sdp. 121—122°. Das Laurolen dreht im 10 cm-Rohr das polarisirte Licht + 19.9°.

d = 0.8008 bei 17.5°.
n_D = 1.44376.
Mol.-Refraction = 36.48.
Ber. für C_8H_{14} = 36.40.

C_8H_{14}. Ber. C 87.27, H 12.73.
Gef. » 87.41, » 12.03.

Oxydation der Lauronolsäure mit Salpetersäure.

Erwärmt man Lauronolsäure mit verdünnter Salpetersäure am Rückflusskühler, so tritt nach einiger Zeit eine ziemlich heftige Reaction ein. Nach der Beendigung derselben erwärmt man noch so lange, bis sich keine rothen Dämpfe mehr entwickeln. Durch Wasserdampf treibt man daraus Nitrocampholacton ab, welches, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, bei 171° schmilzt.

$C_9H_{13}NO_4$. Ber. C 54.27, H 6.53, N 7.03.
Gef. » 54.25, » 6.80, » 7.25.

Dieses Nitrocampholacton wurde zuerst von Reyher[1]) erhalten, aber durch Uebersehen des Stickstoffs nicht richtig erkannt. Dann hat es Schryver[2]) eingehend untersucht.

Ausserdem fanden es Collinson und Perkin[3]) bei der Lauronolsäure-Oxydation durch Salpetersäure.

Durch Zinn und Eisessig wird das Nitrolacton zu dem von Schryver beschriebenen Aminolacton vom Schmp. 66° reducirt.

Ausser dem Nitrocampholacton wurde in der Oxydationsflüssigkeit Oxalsäure nachgewiesen.

Die Lauronolsäuren jeglichen Ursprungs verhielten sich bei dieser Oxydation vollkommen gleich.

Oxydation der Lauronolsäure mit Kaliumpermanganat.

Zu einer Lösung von 5.0 g Lauronolsäure in der berechneten Menge Natriumcarbonat lässt man unter Eiskühlung eine Lösung von 3.4 g Kaliumpermanganat in 200 ccm Wasser unter stetem Umrühren zutropfen. Nach beendigter Oxydation treibt man mittels Wasserdampf die neutralen, flüchtigen Producte, ein ungesättigtes Keton Laurenon, über. Dasselbe wird dem mit Ammoniumsulfat versetzten Destillat durch Aether entzogen.

Das im Destillirkolben zurückgebliebene Oxydationsgemisch wird vom Braunstein abfiltrirt, eingeengt und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Ein Dampfstrom treibt daraus die unveränderte Lauro-

[1]) Dissert. Leipzig 1891. [2]) Journ. Chem. Soc. 73, 559 (1898).
[3]) Proc. Chem. Soc. 1898, 111.

nolsäure über. Der nicht flüchtige Rückstand wird mit Ammoniumsulfat gesättigt und sehr oft (etwa 15 Mal) ausgeäthert.

Der Aether hinterlässt einen öligen Rückstand, aus dem sich bei ruhigem Stehen alsbald die Dioxydihydrolauronolsäure krystallinisch abscheidet. Man befreit sie durch Waschen mit etwas kaltem Aether von den anhaftenden Harzen.

Alle Lauronolsäuren gaben dasselbe Keton; aber die Dioxysäure der γ-Lauronolsäure (Noyes) blieb ölig, während die Lauronolsäure aus Bromcamphersäureanhydrid, wie die aus Camphansäure dieselbe Dioxysäure lieferten. Aus 175.0 g Lauronolsäure, die in Portionen von 5 g oxydirt waren, betrug die Ausbeute 42.0 g unveränderte Lauronolsäure, 30.0 g Laurenon und 9.0 g krystallisirte Dioxysäure.

Laurenon.

Das Laurenon siedet nach wiederholter Fractionirung in der Hauptmenge von 92—95° bei 16 mm Druck und bildet eine nussartig riechende, farblose Flüssigkeit, die sich allmählich braun färbt. Es ist ungesättigt und hat die Zusammensetzung $C_9H_{12}O$.

$C_9H_{12}O$. Ber. C 77.42, H 9.68.
Gef. » 77.02, » 9.82.

$d = 0.9572$ bei 12.5°.
$n_D = 1.48535$.
Mol.-Refraction = 37.15.
Ber. für $C_9H_{12}O$ = 36.61.

Das Laurenon ist optisch inactiv.

Es verbindet sich mit einem und zwei Molekülen Hydroxylamin, wie auch Semicarbazid. Die Oxime wurden nach den Vorschriften von Harries[1]) dargestellt.

Laurenonoxim, $C_9H_{12}NOH$.

3.1 g (1 Mol.) Laurenon lässt man mit einer Lösung von 1.74 g (1 Mol.) salzsaurem Hydroxylamin in Methylalkohol acht Tage stehen, verjagt den Methylalkohol im Vacuum und trocknet den erstarrten Rückstand, das salzsaure Salz des Oxims, auf Thon. Mit Natriumcarbonatlösung setzt man daraus das Oxim in Freiheit, welches in rohem Zustand bei 60—75° schmilzt. Wiederholt aus Ligroïn krystallisirt, bildet es derbe Prismen vom Schmp. 105—107°.

$C_9H_{11}N.OH$. Ber. N 10.07. Gef. N 10.37.

Laurenonoxaminoxim, $C_9H_{12}<\begin{matrix}N.OH\\NH.OH\end{matrix}$

Eine Auflösung von 5.56 g (2 Mol.) salzsaurem Hydroxylamin in Methylalkohol mischt man heiss mit einer Lösung von 1.84 g (2 At.) Natrium in Methylalkohol. Nach dem Erkalten filtrirt man

[1]) Diese Berichte 30, 2731 und 31, 1382.

vom ausgeschiedenen Kochsalz ab und giebt zu dieser Hydroxylamin-Lösung 4.96 g (1 Mol.) Laurenon. Nach acht Tagen destillirt man den Methylalkohol im Vacuum ab, nimmt den dickflüssigen Rückstand in Aether auf und filtrirt. Aus der ätherischen Lösung scheidet sich nach einiger Zeit das Oxaminoxim in Form weisser Krystalle vom Schmp. 139° analysenrein ab.

$C_9H_{15}N_3O_4$. Ber. C 55.81, H 9.30, N 16.28.
Gef. » 55.97, » 9.60, » 16.49.

Beim Lösen des Oxaminoxims in Salzsäure wird die eine Hydroxylamingruppe abgespalten, und Natriumcarbonat scheidet aus dieser Lösung das Monoxim ab.

Kocht man das Oxaminoxim mit Wasser und gelbem Quecksilberoxyd, so entsteht eine von einer Nitrosoverbindung herrührende Blaufärbung. Dies beweist nach den Untersuchungen von Piloty[1]), dass die NH.OH-Gruppe an einem tertiär gebundenen Kohlenstoff-Atom haftet. Da ferner aus der Bildung des Oxaminoxims hervorgeht, dass die doppelte Bindung des Ketons der Carbonylgruppe benachbart[2]) ist, so kann dem Laurenon nur folgende Constitution zukommen:

$$(CH_3)_2C-CH_2$$
$$CO.$$
$$CH_3.C=CH$$

Die Entstehung eines derartig constituirten Ketons lässt sich ungezwungen weder nach der Bredt'schen noch nach der Tiemann'schen Laurolsäure-Formel erklären.

Dioxydihydrolaurolsäure.

Die bei der Oxydation der Laurolsäure mit Permanganat entstandene Dioxysäure schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Wasser bei 153—154°. Sie ist leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser, schwer in Benzol, Essigester und Ligroïn.

$C_{12}H_{24}O_4$. Ber. C 57.45, H 8.51.
Gef. » 57.54, » 8.62.

Baryum- und Calcium-Salz sind leicht löslich, das Kupfersalz ist schwer löslich. Letzteres scheidet sich aus einer mit Kupferacetat versetzten wässrigen Lösung der Säure erst beim Erwärmen ab und ist nach der Analyse ein basisches Salz.

$C_{12}H_{23}O_4.Cu.OH$. Ber. Cu 23.59. Gef. Cu 22.94.

Die weitere Oxydation der Dioxysäure sowohl mit Chromsäure wie mit Salpetersäure verlief leider resultatlos. Es waren nur niedere Fettsäuren, bezw. Oxalsäure entstanden. Bei der Oxydation mit Sal-

[1]) Diese Berichte **31**, 213.

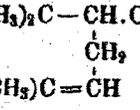
[2]) Harries, diese Berichte **30**, 230, 2724; **31**, 1371. Knoevenagel, Ann. d. Chem. **304**, 224.

petersäure hatte sich neben Oxalsäure noch eine Spur einer Säure gebildet, die ein schwer lösliches Kupfersalz gab. Camphoronsäure, die durch das charakteristische Verhalten ihres Baryumsalzes leicht nachzuweisen ist, wurde in keinem Falle aufgefunden.

Aus den vorstehenden Ergebnissen lassen sich bezüglich der Constitution der Camphersäure und des Camphers folgende Schlüsse ziehen.

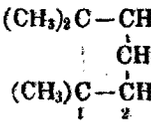
Die *a*-Campholytsäure ist ein normales Abbauproduct des Camphers.

Durch den Abbau zur Dimethyltricarballylsäure ist die Constitution der Säure festgestellt:



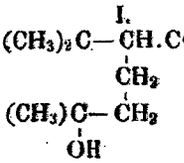
Der Ort der einen Carboxylgruppe in der Camphersäure ist festgelegt, wie dieses auch schon früher durch die Arbeiten von Bredt[1]) und von Tiemann[2]) über die *a*-Campholensäure dargethan ist. Damit sind alle diejenigen Camphersäureformeln hinfällig, welche diesem Umstande nicht Rechnung tragen, z. B. diejenige von Bouveault und die von Perkin.

Wo die zweite Carboxylgruppe in der Camphersäure ihren Platz hat, wird durch die vorliegende Arbeit nicht entschieden, da die Lauronolsäure, welche darüber Auskunft geben sollte, keine rationellen Abbauproducte lieferte. Bei allen Eingriffen verliert die Lauronolsäure immer die Carboxylgruppe, deren Stellung nachgewiesen werden soll. Für die zweite Carboxylgruppe kommen im Campherring nur olgende 2 Stellen in 1 und 2 in Betracht.

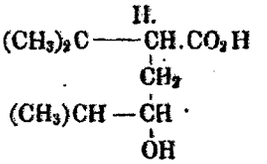


Es sind für die Constitution der oxydihydrocampholytischen Säure folgende zwei Möglichkeiten vorhanden:

I.



II.



Beide Oxysäuren liefern ein γ-Lacton.

Die Aufklärung dieses Punktes bleibt also nach wie vor weiteren Forschungen vorbehalten.

[1]) Diese Berichte 26, 3055. [2]) Diese Berichte 29, 3006.

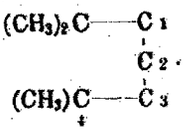
481. Ferd. Tiemann: Ueber eine eigenthümliche Aufspaltung des Campherringes.

(Mitbearbeitet und veröffentlicht von G. Lemme und M. Kerschbaum.)

(Aus dem Berliner I. chemischen Universitäts-Laboratorium.)

(Eingegangen am 2. October.)

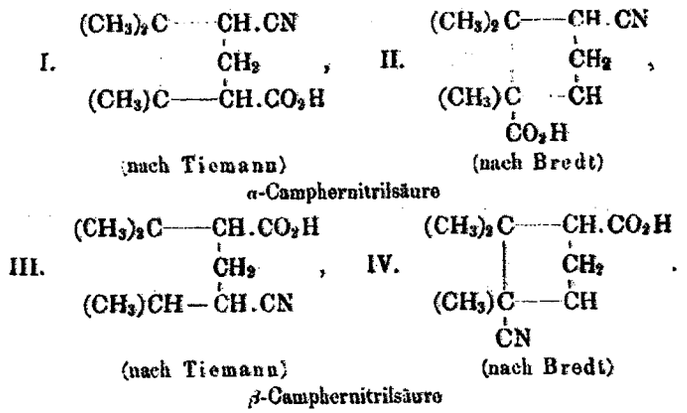
In der vorhergehenden Abhandlung wurde über den Abbau der α- und β-Campheraminsäure berichtet. Es wurde nachgewiesen, dass in der β-Campheraminsäure, aus welcher die α-Campholytsäure erhalten wird, die COOH-Gruppe an Stelle 1 sitzt, die $CO.NH_2$-Gruppe dagegen entweder an Stelle 3 oder 4 ihren Plaz hat.



Die α-Campheraminsäure, welche die Lauronolsäure liefert, muss demnach die $CO.NH_2$-Gruppe an Stelle 1, die COOH-Gruppe an Stelle 3 oder 4 haben.

Von Hoogewerff und van Dorp[1]) wurden vor einiger Zeit die den beiden Campheraminsäuren entsprechenden Camphernitrilsäuren dargestellt und charakterisirt. Die α-Camphernitrilsäure muss ihrer Darstellungsweise nach die Nitrilgruppe an der Stelle haben, wo bei der α-Campheraminsäure die $CO.NH_2$-Gruppe sitzt. In derselben Weise lässt sich die β-Camphernitrilsäure von der β-Campheraminsäure ableiten.

Den beiden Nitrilsäuren können nur folgende Constitutionen zukommen:



(nach Tiemann) (nach Bredt)

α-Camphernitrilsäure

(nach Tiemann) (nach Bredt)

β-Camphernitrilsäure

[1]) Rec. trav. chim. 14, 262; Centralbl. 1896, I, 155.

Werden die Calciumsalze der beiden Camphernitrilsäuren destillirt, so kann man annehmen, dass man auf diese Weise durch Abreissen der Carboxylgruppe zu den Nitrilen der α-Campholyt- bezw. Lauronol-Säure gelangt, und zwar müsste aus der α-Campher-nitrilsäure das Nitril der α-campholytischen Säure, aus der β-Campher-nitrilsäure dasjenige der Lauronolsäure erhalten werden.

Der praktische Versuch ergab jedoch ganz andere Resultate. Es wurde in der That bei der Kalkdestillation in guter Ausbeute ein Nitril erhalten, welchem jedoch nach dem Abbau unzweifelhaft die folgende Constitution zukommt:

$$(CH_3)_2C{:}CH.CH_2.CH_2.\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}.CN$$

Es hat somit zwischen dem dimethylirten und dem monomethylirten Kohlenstoffatom eine Aufspaltung[1]) des Camphoceauringes stattgefunden, und wir gelangten so aus einem Campherderivat zu dem nächst niederen Homologen des Citronellsäurenitrils. Der merkwürdigste Umstand ist jedoch der, dass aus den beiden Campher-nitrilsäuren, welche nach ihrer Darstellungsweise aus den beiden Campheraminsäuren die Nitrilgruppe an verschiedenen Kohlenstoffatomen haben müssen, ein und dasselbe aliphatische Nitril entstand.

Wie wir schon in der vorstehenden Arbeit beim Uebergang der α- in die β-campholytische Säure die Vermuthung ausgesprochen haben, dass eine Wanderung der Carboxylgruppe stattfindet, so haben wir auch in diesem Falle für den Uebergang der α-Campher-nitrilsäure, in welcher durch den Abbau der entsprechenden campholytischen Säure zur Dimethyltricarballylsäure:

$$(CH_3)_2C\text{———}\underset{\displaystyle CO_2H}{\underset{|}{CH}}.CO_2H$$

die Nitrilgruppe der Formel I entsprechend festgelegt ist, in das ali-

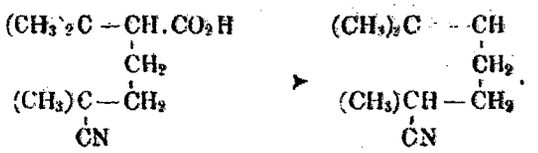
I. $(CH_3)_2C-\underset{\displaystyle CH_2}{\underset{|}{C}}.CN$, II. $(CH_3)_2C=\underset{\displaystyle CH_2}{\underset{|}{CH}}$
$(CH_3)C-\underset{\displaystyle\ }{\underset{|}{CH}}$ $(CH_3)\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH}}-CH_2$

phatische Nitril der Formel II keine andere Erklärung, als die einer Wanderung der Nitrilgruppe, es müssten denn die beiden, durch den Schmelzpunkt unterschiedenen Campher-nitrilsäuren dieselbe Consti-

[1]) Vergl. die Abhandlung von Tiemann und Mahla, diese Berichte 33, 1929, in welcher über eine Oeffnung des Campherringes an derselben Stelle berichtet wird.

tution haben und nur sterisch verschieden sein. Diese letztere Annahme dürfte nicht wahrscheinlich sein, da nicht einzusehen ist, warum die beiden Campharnitrilsäuren dieselbe Constitution haben sollen, während die beiden Campheraminsäuren, aus welchen die Nitrilsäuren nach dem Verfahren von Hoogewerff und van Dorp dargestellt werden, nachgewiesenermaassen sich unterscheiden durch die verschiedene Stellung der Amidgruppe. Die α-Campheraminsäure liefert die Lauronolsäure und die β-Campheraminsäure nach demselben Verfahren die α-campholytische Säure. In der nächstfolgenden Arbeit ist übrigens der Beweis erbracht für die den beiden Campheraminsäuren entsprechende Constitution der α- und β-Campharnitrilsäure.

Die Bildung des aliphatischen Nitrils der oben beschriebenen Constitution durch Kalkdestillation der β-Campharnitrilsäure lässt sich ohne Umlagerung erklären nach der von Bredt aufgestellten Campersäureformel, und es würde in diesem Falle der β-Campharnitrilsäure die Constitution zukommen:

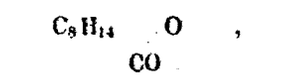


In der α-Reihe müsste auch nach Bredt eine Wanderung der Cyangruppe angenommen werden.

Nach der von Tiemann aufgestellten Campersäureformel müsste in beiden Fällen eine Verschiebung der Nitrilgruppe eintreten.

α-Campharnitrilsäure.

Dieselbe wurde zu den folgenden Versuchen nach dem Verfahren von Hoogewerff und van Dorp[1]) dargestellt. α-Campheraminsäure wird durch Erhitzen mit Acetylchlorid in ein Zwischenproduct übergeführt, welches von Hoogewerff und van Dorp als α-Campersäureisoimidchlorid:



angesprochen wird. Durch Eintragen dieses Körpers in Ammoniaklösung und nachheriges Ansäuern wird die α-Campharnitrilsäure fest erhalten. Rhombische Prismen vom Schmp. 151–152° (aus Wasser umkrystallisirt).

Sehr vortheilhaft lässt sich die α-Campharnitrilsäure darstellen durch Behandeln von Isonitrosocampher mit Essigsäureanhydrid.

[1]) loc. cit.

Dieses Verfahren ist analog der Darstellung der α-Campheraminsäure durch Behandeln von Isonitrosocampher mit Salzsäure[1]). Gleiche Mengen Isonitrosocampher und Essigsäureanhydrid werden in einem grossen Kolben auf dem Wasserbade erhitzt. Der Isonitrosocampher löst sich allmählich, und gleich darauf beginnt eine heftige Reaction, während welcher der Kolben vom Wasserbade entfernt wird. Nach dem Aufhören der Reaction wird das Ganze in kohlensaurem Natrium aufgenommen und die klare Lösung mit Schwefelsäure angesäuert. Die α-Camphernitrilsäure krystallisirt in farblosen Prismen aus. Sie erwies sich als vollkommen identisch mit der nach Hoogewerff und van Dorp dargestellten Säure. Die Ausbeute ist quantitativ. Diese Reaction ist ein weiterer Beweis für den Constitutionsunterschied der beiden Camphernitrilsäuren.

Beim theilweisen Verseifen der α-Camphernitrilsäure wurde die ihr entsprechende α-Campheraminsäure zurückerhalten.

β-Camphernitrilsäure.

Diese Säure wurde ebenfalls nach Hoogewerff und van Dorp in der oben beschriebenen Weise über das Isoimidchlorid aus der β-Campheraminsäure dargestellt.

Aus Wasser umkrystallisirt, bildet dieselbe Blättchen vom Schmp. 109—110°, unterscheidet sich also wesentlich von der α-Säure.

2.6-Dimethylhepten-5-nitril-1 aus α-Camphernitrilsäure.

Zunächst wurde das Calciumsalz der α-Camphernitrilsäure dargestellt durch Erwärmen der Säure mit Calciumcarbonat und Wasser. Das Calciumsalz ist in der Wärme schwerer löslich als in der Kälte; man lässt deshalb nach Aufhören der Kohlensäureentwickelung erkalten, filtrirt und dampft die Lösung zur Trockne ein.

Um das Schäumen beim Erhitzen des Salzes möglichst zu vermeiden, wird dasselbe mit wenig Sand gemischt und nun in Portionen von ca. 50 g der Destillation im Vacuum unterworfen (im Kohlensäurestrom). Der Kolben wird zum Schutze mit Asbestpapier umhüllt. Die Ausbeute ist am besten, wenn mit freier Flamme vorsichtig erhitzt wird; es ist dabei zu vermeiden, dass eine Stelle des Gefässes zu sehr erhitzt wird, da sonst das erweichte Glas vom Luftdruck eingetrieben wird.

Man erhält auf diese Weise aus 50 g Calciumsalz 20—25 g rohes Nitril. Dieses Letztere wird in Aether aufgenommen, zuerst in verdünnter Salzsäure, dann mit Sodalösung gewaschen und schliesslich nach dem Trocknen im luftverdünnten Raume gesiedet.

---

[1]) Claisen und Manasse, Ann. d. Chem. 274, 71.

Unter 14 mm Druck ging der grösste Theil bei 80—95° über. Bei nochmaliger fractionirter Destillation siedete das Nitril unter 16 mm Druck bei 92—95°. Beim Sieden unter gewöhnlichem Druck zersetzt es sich theilweise. Das Dimethylheptensäurenitril ist eine gelblich gefärbte, leicht bewegliche Flüssigkeit von pfeffermünzartigem Geruch.

$C_9H_{15}N$. Ber. C 78.83, H 10.95, N 10.22.
Gef. » 78.66, » 10.91, » 9.17[1]).

Spec. Gew. bei 17° 0.8563. n_D 1.44859. α_D ±.

Molekularrefraction für $C_9H_{15}N$. Ber. 42.88. Gef. 42.87.

Das Nitril ist ungesättigt, es entfärbt Permanganat sofort.

2.6-Dimethylhepten-5-säure-1.

Das Nitril lässt sich schwer verseifen. 15 ccm desselben wurden mit 100 ccm 20-procentiger alkoholischer Kalilauge 8 Stunden am Rückflusskühler gekocht; dann wurde in Wasser gegossen und ausgeäthert. Der Aetherrückstand wurde mit Wasserdampf behandelt, wobei das unveränderte Nitril (ca. ⅓) überging, der im Wasser suspendirte ölige Rückstand (ca. ⅔) erstarrte beim Erkalten; aus Benzol umkrystallisirt, zeigte der Körper den Schmp. 84°. Derselbe war stickstoffhaltig und stellte das Amid der unten beschriebenen Dimethylheptensäure dar.

Glänzende, weisse Blättchen.

$C_9H_{17}NO$. Ber. C 69.68, H 9.96.
Gef. » 69.73, » 10.24.

Die alkalische Lösung, welche durch Ausäthern von Nitril und Amid vollständig befreit war, wurde angesäuert, ausgeäthert und der Aetherrückstand im luftverdünnten Raum gesiedet.

Die Säure siedete unter 18 mm Druck bei 140—141°. Mit ganz geringer Zersetzung lässt sich dieselbe unter gewöhnlichem Druck bei 236—240° übersieden. Gelblich gefärbtes Oel, dessen Geruch an den der Isobuttersäure erinnert. Beim längeren Stehen färbt sich die Säure dunkel.

$C_9H_{16}O_2$. Ber. C 69.23, H 10.26.
Gef. » 69.33, » 10.34.

Spec. Gewicht bei 17° 0.934. n_D 1.45009. α_D ±.
Mol.-Refract. $C_9H_{16}O_2$. Ber. 44.84. Gef. 45.47.

Die Säure ist ungesättigt, sie entfärbt Permanganat sofort. Ihr Silber- und Kupfer-Salz sind aus der Lösung des Ammoniumsalzes zu fällen, dieselben verschmieren aber leicht.

[1]) Die Stickstoffbestimmung lieferte zu wenig Stickstoff, da sich wahrscheinlich schon beim Ueberleiten von Kohlensäure etwas Nitril verflüchtigte.

2.6-Dimethylhepten-5-nitril-1 aus β-Camphernitrilsäure.

Die Darstellung der β-Camphernitrilsäure, Schmp. 109—110°, aus der β-Campheraminsäure wurde oben beschrieben. Die Darstellung des Calciumsalzes und die Destillation desselben ist genau die gleiche wie in der α-Reihe. Die Ausbeuten an Nitril betrugen aus 100 g Camphernitrilsäure ca. 45—50 g Rohproduct.

Der Siedepunkt des gereinigten Nitrils liegt unter 20 mm Druck bei 95—99°.

$C_9H_{15}N$. Ber. C 78.83, H 10.95.
Gef. » 78.86, » 10.63.

Optisch inactiv. Alle Eigenschaften stimmten vollständig mit dem Nitril der α-Reihe überein.

Als Producte der Verseifung wurden erhalten das oben beschriebene Amid, Schmp. 84°, und die Säure $C_9H_{16}O_2$, welche unter 21 mm bei 142—145° siedete.

Oxydation des Nitrils mit Permanganat.

20 g des Nitrils wurden am Rührwerke unter Eiskühlung mit 60 g Permanganat in verdünnter Lösung oxydirt. Ungefähr die Hälfte des Permanganats wurde sofort verbraucht, der Rest war nach halbtägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur reducirt.

Die Flüssigkeit wurde nun vorsichtig mit Wasserdampf behandelt und ca. 1/2 L abdestillirt. Das Destillat zeigte deutlichen Geruch nach Aceton. Dasselbe wurde als Aceton-*p*-Bromphenylhydrazon, Schmp. 96–97°, nachgewiesen; dasselbe war identisch mit dem aus käuflichem Aceton erhaltenen *p*-Bromphenylhydrazon[1]).

$C_9H_{11}BrN_2$. Ber. N 12.34. Gef. N 12.75.

Der mittels Wasserdampf vom Aceton befreite Rückstand wurde heiss vom Braunstein abfiltrirt, das Filtrat eingeengt, angesäuert und ausgeäthert. Die Extraction mit Aether muss öfters wiederholt werden, da die gebildete γ-Cyanvaleriansäure in Aether ziemlich schwer löslich ist.

Die Versuche, aus dem Aetherrückstand die feste γ-Cyanvaleriansäure[2]) zu isoliren, gelangen nicht, da, wie sich später herausstellte, andere flüssige Cyanfettsäuren beigemengt waren; auch durch Destillation konnten dieselben nicht getrennt werden. Leicht gelang es, die Verseifungsproducte zu isoliren. Die Verseifung selbst geht sehr leicht von Statten beim kurzen Kochen mit 20-proc. Kalilauge. Das beim Ansäuern und Ausäthern erhaltene Oel erstarrt nicht. Beim Kochen desselben mit Kupferacetatlösung, event. unter Zusatz einiger Tropfen Ammoniak, schied sich ein krystallinisches Kupfersalz ab, welches heiss abfiltrirt wurde. Das nach dem Zersetzen erhaltene Oel erstarrte sofort. Der Körper wurde zwei Mal aus Benzol um-

[1]) Neufeld, Ann. d. Chem. 248, 96.
[2]) Wislicenus, Ann. d. Chem. 233, 113.

krystallisirt. Concentrisch gruppirte Prismen vom Schmp. 77°. Die Säure wurde als *α*-Methylglutarsäure[1]) identificirt.

$C_6H_{10}O_4$. Ber. C 49.31, H 6.85.
Gef. » 48.81, » 7.10.

Die vom Kupfersalz abfiltrirte Lösung enthielt nur noch kleine Mengen niederer Fettsäuren, welche nicht weiter untersucht wurden.

Die aus dem Nitril durch Verseifen erhaltene Säure $C_9H_{16}O_2$ wurde in derselben Weise abgebaut, wie das Nitril. Aceton konnte in reichlicher Menge nachgewiesen werden.

In den gebildeten Säuren, welche nicht krystallisiren wollten, konnte mittels des Kupfersalzes etwas Methylglutarsäure nachgewiesen werden.

Der grössere Theil der Oxydationsproducte wurde im Vacuum destillirt. Unter 25 mm Druck wurden folgende Fractionen aufgefangen: I. 125—150°, II. 150—180°, III. 180—205°.

Fraction I erstarrte theilweise, Fraction II vollständig. Die von dem flüssigen Theil (niedere Fettsäure) getrennten Krystalle wurden aus Essigester und Ligroïn umkrystallisirt. Sternförmig gruppirte Prismen vom Schmp. 111—112°, welche sich als Methylbernsteinsäure erwiesen.

$C_5H_8O_4$. Ber. C 45.46, H 6.06.
Gef. » 45.44. » 6.16.

Fraction III wurde längere Zeit mit Kupferacetat gekocht, der entstandene Niederschlag erwies sich als das Kupfersalz der Methylbernsteinsäure. Aus der Kupferlösung wurde ein dickflüssiges Oel isolirt, welches unter 18 mm Druck bei 185—195° siedete. Da dasselbe nicht erstarren wollte, wurde es nicht weiter untersucht.

Die Oxydationen wurden sowohl mit dem aus der *α*-Campheroximnitrilsäure, wie mit dem aus der *β*-Campheroximnitrilsäure erhaltenen Nitril gesondert ausgeführt. In beiden Fällen wurden die nämlichen Oxydationsproducte erhalten. Jeder Zweifel an der Identität der beiden Nitrile ist ausgeschlossen.

Nach dem Abbau kann dem Dimethylheptensäurenitril, bezw. der Säure nur die folgende Constitution zukommen.

$$(CH_3)_2C{:}CH.CH_2.CH_2.\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}H.CN$$

$$\longrightarrow (CH_3)_2CO + HO_2C.CH_2.CH_2.\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}H.CO_2H$$

Aceton — Methylglutarsäure

und

$$HO_2C.CH_2.\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}H.CO_2H$$

Methylbernsteinsäure.

[1]) Wislicenus und Limpach, Ann. d. Chem. 192, 134.

482. Ferd. Tiemann: Die Constitution der β-Campher-nitrilsäure.

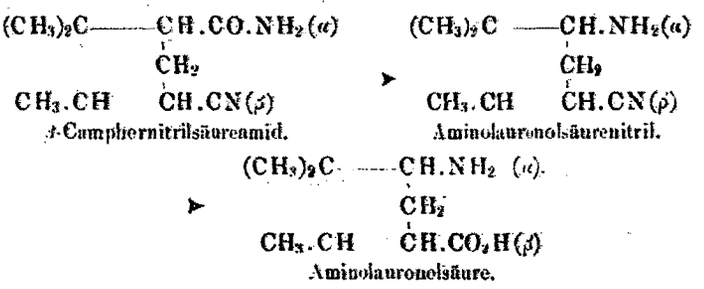
(Mitbearbeitet und veröffentlicht von H. Tigges.)

[Aus dem Berliner I. chem. Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 2. October.)

In der vorhergehenden Abhandlung ist erörtert worden, dass die Calciumsalze der beiden structurisomeren Campher-nitrilsäuren bei der trocknen Destillation unter Aufspaltung des Camphoceanringes ein und dasselbe Dimethylheptensäurenitril geben und dass dieses Resultat nur durch einmalige, bezw. zweimalige Wanderung der Nitrilgruppe erklärt werden kann, je nachdem man die Bredt'sche oder Tiemann'sche Campherformel zu Grunde legt. Um jeden Einwand gegen diese Erklärung zu beseitigen, ist der Nachweis erforderlich, dass nicht etwa schon beim Uebergang von den Campheraminsäuren zu den Campher-nitrilsäuren eine Umlagerung stattfindet, sondern, dass vielmehr die Campher-nitrilsäuren die den Campheraminsäuren entsprechende Constitution besitzen.

Dieser Nachweis ist bezüglich der α-Campher-nitrilsäure leicht zu erbringen, weil dieselbe, wie aus der vorhergehenden Abhandlung sowie aus den Arbeiten von Hoogewerff und van Dorp [1]) hervorgeht, bei der partiellen Verseifung sich in α-Campheraminsäure zurückverwandeln lässt. Bei der β-Campher-nitrilsäure gelingt diese partielle Verseifung nicht. Zur Constitutionsbestimmung wurde daher folgender Umweg eingeschlagen. Die β-Campher-nitrilsäure wurde zunächst in ihr Amid und dieses durch unterbromigsaures Natrium in das Nitril der Aminolauronolsäure übergeführt, welch' Letzteres sich zu Aminolauronolsäure verseifen lässt.



Da nun einwandsfrei erwiesen ist, dass die Carboxylgruppe der Aminolauronolsäure die β-Stellung, also die der Carbonylgruppe des

[1]) Rec. trav. chim. 14, 262.

Camphers, einnimmt, so muss sich auch die Nitrilgruppe der β-Campher-nitrilsäure in β-Stellung befinden und die Nitrilsäure sich ohne Umlagerung in normaler Weise aus der β-Campheraminsäure bilden.

Die Versuche verliefen in der Hauptsache zwar in der eben beschriebenen Weise, jedoch entstanden bei der Einwirkung von unterbromigsaurem Natrium auf β-Camphernitrilsäureamid in kleiner Menge eine indifferente Substanz der Formel $C_{19}H_{32}N_4O$ und ein Körper, der bei der Destillation eine Base $C_{17}H_{37}N_3$ liefert, sowie in etwas grösserer Menge eine Säure $C_{10}H_{18}N_2O_3$, welche wahrscheinlich folgendermaassen zu formuliren ist

$$(CH_3)_2C\text{---}\overset{CH.CO.NH_2\,(\alpha)}{\underset{CH_2}{|}}$$
$$CH_3.CH\quad\underset{CH.NH.CO_2H\,(\beta)}{|}$$

Diese Säure gab nämlich bei der trocknen Destillation das Anhydrid der aminodihydrocampholytischen Säure $C_8H_{14}\begin{cases}CO\,(\alpha)\\NH\,(\beta)\end{cases}$ und bei der Einwirkung starker Mineralsäuren die β-campholytische Säure, wogegen sie von verdünnten Säuren nicht gelöst wurde. Die Entstehung der Säure $C_{10}H_{18}N_2O_3$ kann man sich durch die Annahme erklären, dass das β-Camphernitrilsäureamid, $C_8H_{14}\begin{cases}CO.NH_2\,(\alpha)\\CN\quad(\beta)\end{cases}$, sich zunächst umlagert in $C_8H_{14}\begin{cases}CO.NH_2\,(\alpha)\\N:C\quad(\beta)\end{cases}$.

Durch diese zum Theil erfolgende Umlagerung wird gleichwohl der Beweis, dass die Nitrilgruppe der β-Camphernitrilsäure die β-Stellung einnimmt, nicht beeinträchtigt, denn bei dem α-Camphernitrilsäureamid, $C_8H_{14}\begin{cases}CN\quad(\alpha)\\CO.NH_2\,(\beta)\end{cases}$, dessen Constitution feststeht, tritt theilweise die gleiche Umlagerung ein, unter Bildung einer isomeren Säure $C_{10}H_{18}N_2O_3 + \frac{1}{2}H_2O$, welche bei der trocknen Destillation das Anhydrid der Aminolauronolsäure, $C_8H_{14}\begin{cases}NH\,(\alpha)\\CO\,(\beta)\end{cases}$, giebt.

Somit darf man die β-Stellung der Nitrilgruppe in der β-Camphernitrilsäure für bewiesen erachten und der β-Camphernitrilsäure eine der folgenden Formeln zuertheilen:

$$(CH_3)_2C\text{---}\overset{CH.CO_2H}{\underset{CH_2}{|}}\qquad\text{oder}\qquad(CH_3)_2C\text{---}\overset{CH.CO_2H}{\underset{CH_2}{|}}$$
$$CH_3.CH\text{---}\underset{CH.CN}{|}\qquad\qquad CH_3.\underset{CN}{C}\text{---}CH_2$$

Tiemann. Bredt.

Experimentelles.

β-Camphernitrilsäureamid, $C_8H_{14}<^{CO.NH_2}_{CN}$.

50 g (3 Mol.) β-Camphernitrilsäure, nach Hoogewerff und van Dorp [1]) dargestellt, und 20 g (etwas mehr als 1 Mol.) Phosphortrichlorid werden auf dem Wasserbade kurze Zeit erwärmt, bis die Flüssigkeit über dem Bodensatz ziemlich klar ist. Die klare Flüssigkeit giesst man vom Bodensatz ab und lässt sie unter Umrühren in etwa 200 ccm mit Kältemischung gekühltes, 25-procentiges Ammoniak eintröpfeln, wobei keine starken Salmiaknebel aus dem Gefäss aufsteigen sollen. Nach einigen Stunden saugt man ab und krystallisirt aus Wasser oder Alkohol um. Weisse Prismen vom Schmp. 194—196°.

$C_{10}H_{16}N_2O$. Ber. C 66.66, H 8.88, N 15.55.
Gef. » 66.60, » 9.07, » 15.59.

Um zu beweisen, dass die β-Camphernitrilsäure durch Phosphortrichlorid nicht umgelagert wird, wurde ein Theil des entstandenen β-Camphernitrilsäurechlorids nicht in Ammoniak, sondern in Wasser gegossen. Es wurde hierbei unveränderte β-Camphernitrilsäure ohne Verlust zurückerhalten.

Einwirkung von Brom und Alkali auf β-Camphernitrilsäureamid.

18 g reines β-Camphernitrilsäureamid werden fein zerrieben, mit 50 ccm Wasser angeschüttelt und mit einer Lösung von 16 g Brom in 160 g Natronlauge (10-procentig) versetzt. Man erwärmt auf dem Wasserbade, wobei fast vollständige Lösung eintritt, so lange, bis eine Probe auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure sich nicht mehr oder nur schwach gelb färbt. Nach Zugabe von wenig Natriumbisulfit lässt man an kühlem Ort bis zum nächsten Tage stehen. Es haben sich einige Krystallflocken des Körpers $C_{19}H_{32}N_4O$ abgeschieden, die abfiltrirt werden.

Der alkalischen Flüssigkeit werden durch Ausäthern 6 g eines basischen Oeles entzogen.

Aus der basenfreien Lösung wird durch verdünnte Salzsäure eine Säure $C_{10}H_{18}N_2O_3$ (etwa 5 g), theils krystallinisch, theils harzig abgeschieden. Dieselbe lässt sich nicht mit Aether ausziehen.

Der Körper $C_{19}H_{32}N_4O$, welcher sich nur in sehr geringer Menge bildet, schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol um 293°. In verdünnter Salzsäure ist er nicht löslich, wohl aber in concentrirter, aus der er durch Wasser anscheinend unverändert wieder abgeschieden wird.

$C_{19}H_{32}N_4O$. Ber. C 68.67, H 9.64, N 16.88.
Gef. » 68.52, » 9.74, » 17.18.

[1]) Rec. trav. chim. 14, 262 ff.

Das basische Oel giebt weder mit Goldchlorid, noch mit Platinchlorid schwer lösliche Doppelsalze. Dagegen scheidet Pikrinsäure aus der ätherischen Lösung das Pikrat der gesuchten Base $C_8H_{14}<^{NH_2}_{CN}$ vom Schmp. 232° ab.

Destillirt man das basische Oel, so erhält man ein bald erstarrendes Gemisch zweier Basen. Beim Anreiben mit Wasser geht der grösste Theil in Lösung, und zwar die Base $C_8H_{14}<^{NH_2}_{CN}$, während ein sehr kleiner Theil krystallinisch zurückbleibt.

Die abfiltrirten Krystalle bilden, aus verdünntem Alkohol oder Ligroïn umkrystallisirt, derbe Prismen vom Schmp. 132 — 133° und der empirischen Formel $C_{17}H_{27}N_3$.

$C_{17}H_{27}N_3$. Ber. C 74.72, H 9.89, N 15.38.
Gef. » 74.46, » 10.07, » 15.22, 15.68.

Dieser Körper ist eine Base und giebt schwer lösliche Platin- und Gold-Doppelsalze. Da das ursprüngliche Basenöl das nicht that, so muss sich die Base $C_{17}H_{27}N_3$ erst bei der Destillation gebildet haben.

Die Base $C_8H_{14}<^{NH_2}_{CN}$, welche leicht Kohlensäure und Wasser anzieht, ist in der wässrigen Lösung des Basenöl-Destillates enthalten. Sie wurde in Form ihres salzsauren und pikrinsauren Salzes analysirt.

Das salzsaure Salz erhält man durch Eindampfen der salzsauren Lösung, Abpressen des Krystallbreies auf Thon und Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol und Aether. Es schmilzt bei 290°.

$C_9H_{16}N_2.HCl$. Ber. N 14.86. Gef. N 15.27.

Das Pikrat, $C_8H_{14}<^{NH_2}_{CN}, C_6H_2(NO_2)_3OH$, scheidet sich ab, wenn man die ätherische Lösung der Base mit einer alkoholisch-ätherischen Lösung von Pikrinsäure versetzt. Es wird aus Alkohol-Aether umkrystallisirt und schmilzt, wie schon oben erwähnt wurde, bei 232°.

$C_{15}H_{19}N_5O_7$. Ber. C 47.24, H 4.99, N 18.37.
Gef. » 47.26, » 5.25, » 18.36.

Die Nitrilgruppe der Base ist sehr schwer verseifbar. Die Verseifung gelingt durch mehrstündiges Erhitzen mit der dreifachen Menge 38-procentiger Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 200°. Das Reactionsproduct wird abgesaugt und aus wenig Wasser umkrystallisirt. Durch Schmp. 303—305° und Analyse wurde es als das Chlorhydrat der Aminolauronolsäure[1]) charakterisirt.

$C_9H_{17}NO_2.HCl$. Ber. N 6.47. Gef. N 6.58.

[1]) Noyes, Am. Chem. Journ. 16, 506.

Die Säure $C_{10}H_{18}N_2O_3$ wird aus Wasser umkrystallisirt und in federförmig gruppirten, bei 173° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln erhalten.

$C_{10}H_{18}N_2O_3$. Ber. C 56.08, H 8.41, N 13.08.
Gef. » 56.08, » 8.21, » 13.26.

Die Salze der Säure sind meist leicht löslich, das Kupfersalz ist schwer löslich.

Die Säure löst sich nicht in verdünnten Mineralsäuren, woraus mit grosser Wahrscheinlichkeit hervorgeht, dass sie eine Carbaminsäure ist und ihr die Formel $C_8H_{14}<\begin{matrix}CO.NH_2\ (\alpha)\\ NH.CO_2H\ (\beta)\end{matrix}$ zukommt.

Im Einklang mit dieser Formel steht auch das Verhalten der Säure bei der trocknen Destillation, wobei unter Abspaltung von Kohlensäure und Ammoniak das bei 189° schmelzende Anhydrid der aminodihydrocampholytischen Säure[1]), $C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\ NH\end{matrix}$, entsteht.

$C_9H_{15}NO$. Ber. C 70.58, H 9.80, N 9.15.
Gef. » 70.36, » 10.30, » 9.40.

Löst man die Säure in concentrirter Schwefelsäure oder Salzsäure, so scheidet sich beim Verdünnen mit Wasser, die bei 133.5° schmelzende β-Campholytsäure[2]) (Isolauronolsäure) ab.

$C_9H_{14}O_2$. Ber. C 70.13, H 9.09.
Gef. » 70.22, » 9.42.

Verhalten des α-Campher nitrilsäureamids gegen Brom und Alkali.

Die Entstehung der Säure $C_{10}H_{18}N_2O_3$ aus β-Campher nitrilsäureamid liess es wünschenswerth erscheinen, eine correspondirende Säure aus α-Campher nitrilsäureamid, $C_8H_{14}<\begin{matrix}CN\\ CO.NH_2\ (\beta)\end{matrix}\ (\alpha)$, zu bereiten, welche dann bei der trocknen Destillation das Anhydrid der Aminolauronolsäure, $C_8H_{14}<\begin{matrix}NH\\ CO\end{matrix}$, geben musste. Wie Hr. Dr. Kerschbaum, der im hiesigen Laboratorium zuerst das α-Campher nitrilsäureamid vom Schmp. 130—131° darstellte, fand, bildet sich bei der Behandlung desselben mit Alkalien eine Base $C_{10}H_{16}N_2O$ vom Schmp. 280°, beim Behandeln mit Brom und Alkali ein dem Campher nitrilsäureimid isomerer unlöslicher Körper indifferenter Natur vom Schmp. 265°. Lässt man jedoch das Brom und Alkali bei Wasserbadtemperatur länger einwirken, so erhält man neben einer Base die gesuchte Säure, $C_{10}H_{18}N_2O_3$. Die Säure scheidet sich beim Ansäuern der alkalischen, von Basen befreiten Lösung harzig ab, lässt sich von Aether nicht

[1]) Noyes, Am. Chem. Journ. 16, 504.
[2]) Journ. Chem. Soc. 63, 504. Diese Berichte 26, 814; 28, 548.

aufnehmen, wird aber beim Schütteln mit wenig Essigester krystallinisch und kann dann durch Filtration gesammelt werden.

Sie wird aus Essigester umkrystallisirt und bildet lange Nadeln, die ½ Mol. Krystallwasser enthalten. Die Säure schmilzt zunächst bei 105° unter Abgabe des Krystallwassers, erstarrt dann wieder und schmilzt nun erst bei 199—200° unter Zersetzung.

Analyse der wasserhaltigen Säure, $C_{10}H_{18}N_2O_3 + \frac{1}{2}H_2O$.

Ber. C 53.81, H 8.52, N 12.56.
Gef. » 53.89, » 8.89, » 12.73.

Analyse der wasserfreien Säure, $C_{10}H_{18}N_2O_3$.

Ber. C 56.08, H 8.41.
Gef. » 55.89, » 8.83.

Destillirt man diese Säure, so erhält man, der Erwartung entsprechend, das Anhydrid der Aminolauronolsäure, $C_8H_{14}<\begin{matrix}NH\\ \cdot\\ CO\end{matrix}$, vom Schmp. 201°. Da Noyes[1]) als Schmelzpunkt desselben 203° angiebt, so wurde das Anhydrid nach seinen Angaben dargestellt. Es schmolz jedoch auch schon bei 201°. Ein Gemisch beider Präparate zeigte keine Schmelzpunktsdepression, sodass der Uebergang von α-Camphernitrilsäureamid, $C_8H_{14}<\begin{matrix}CN\\ CO.NH_2\end{matrix}\ \begin{matrix}(\alpha)\\ (\beta)\end{matrix}$, in Aminolauronolsäureanhydrid, $C_8H_{14}<\begin{matrix}NH\\ \cdot\\ CO\end{matrix}$, damit bewiesen ist.

[1]) Am. Chem. Journ. 16, 507.

483. J. v. Braun: Berichtigung.

(Eingegangen am 12. October.)

Hr. Dr. Wedekind hat mich freundlichst darauf aufmerksam gemacht, dass das von mir kürzlich beschriebene Methylallylanilin (diese Berichte 33, 2733) bereits vor Jahresfrist von ihm dargestellt worden ist (diese Berichte 32, 524). Auch beschreibt er in seiner Broschüre »Zur Stereochemie des fünfwerthigen Stickstoffs« (Leipzig, Veit & Co.) S. 28, die Darstellung von Allyläthylanilin aus Aethylanilin und Allylhalogen.

Buchdruckerei A. W. Schade, Berlin N., Schulzendorferstr. 26.

Sitzung vom 29. October 1900.

Vorsitzender: Hr. C. Liebermann, Vice-Präsident.

Der Vorsitzende eröffnet die erste regelmässige Sitzung im Hofmann-Hause, dessen feierliche Einweihung[1]) am Sonnabend, den 20. October stattgefunden hat, mit einer kurzen Begrüssung der Anwesenden und Wünschen für das fernere Gedeihen der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Als ausserordentliche Mitglieder sind aufgenommen die HHrn.:

Fieselmann, G.,
Schneider, S.,
Krapf, H.,
Reindl, L., } Erlangen;

Grueber, Dr. v., Vienenburg;

Renz, G.,
Brackl, v.,
Schlossberg, I.,
Bienenthal, A.,
Kranich, K., } Breslau;

Liechti, Dr. P., Bern;

Barger, G., Cambridge;

Wagner, H., Mülhausen;

Musenelus, A., Dornach;

Kahlert, B.,
Rubnke, W.,
Bachner, L.,
Chrambach, F.,
Schülke, K.,
Hanisch, R., } Rostock;

Osswald, Dr. G., Saarau.

---

[1]) Der Bericht über die Eröffnungsfeier und über die Festsitzung der Deutschen chemischen Gesellschaft, welche an demselben Tage stattfand, wird gegen Ende des Jahres erscheinen.

Als ausserordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen die HHrn.:

Hutton, R. S., Manchester, Owens Coll. (durch W. H. Perkin und F. V. Derbishire);

Wozniki, Stanislaus von, Luisenstr. 31, Berlin (durch C. Häussermann und J. Schmidt);

Hinrichs, Georg, } Karlsruhe i. B., chem. Lab. d. Polyt.
Ottmann, Adolf, } (durch C. Engler und L. Wöhler);

Wohlgemuth, L. M., Baasdorferstr. 3, Cöthen i. A. (durch H. Bunte und G. v. Knorre);

Schaefer, Konrad, Schönleinstr. 7, Würzburg (durch B. Pfeiffer und A. Hantzsch);

Wallach, J. J., Tivolistr. 6, } Mülhausen i. E. (durch E.
Zschocke, C. R., Belforterstr., } Noelting und E. Wild);

Lewin, Willy, Marburgerstr. 5, Berlin W. (durch R. Pschorr und J. Meyer);

Bloch, Dr. Moritz, Rodalben i. Bayern (durch St. v. Kostanecki und J. Tambor);

Sanctis, Dr. Gioacchino de, Via Panisperna 89b, Rom (durch L. Balbiano und A. Miolati).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

825. Rinne, F. Das Mikroskop im chemischen Laboratorium. Hannover 1900.

642. Ostwald's Klassiker der exacten Wissenschaften. No. 110: J. H. van 't Hoff: Die Gesetze des chemischen Gleichgewichts für den verdünnten, gasförmigen oder gelösten Zustand. Uebers. u. herausgegeben von Georg Bredig. Leipzig 1900.

Der Vorsitzende: C. Liebermann. — Der Schriftführer: A. Pinner.

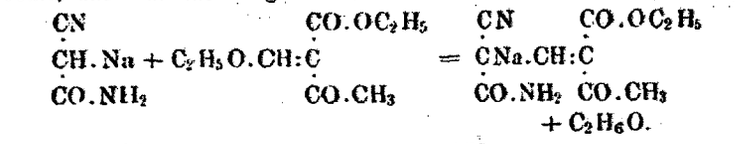
Mittheilungen.

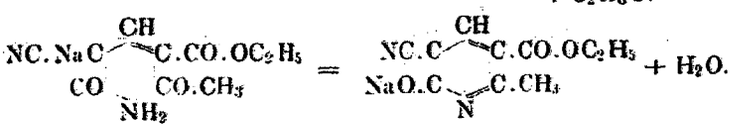
484. G. Errera: Untersuchungen über die gemischten Methenylverbindungen.

III. Einwirkung von Methoxymethylenacetessigester auf Cyanacetamid.

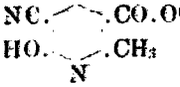
(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung am 8. October von Hrn. F. Sachs.)

Eine bis zum beginnenden Krystallisiren abgekühlte Lösung von 21 g Cyanacetamid in ca. 300 g absolutem Alkohol wurde mit 5.5 g Natrium (ebenfalls in Alkohol gelöst) versetzt. Die Natriumverbindung des Amids schied sich dann als weisser Niederschlag ab. Der breiartigen Masse werden dann 46.5 g Aethoxymethylenacetessigester hinzugefügt, wodurch sie sich bedeutend erhitzte und roth färbte, indem der ursprüngliche Niederschlag verschwand und sich ein neuer pulverartiger an dessen Stelle bildete. Nach ein paar Stunden wurde die Flüssigkeit filtrirt und der mit Alkohol gut gewaschene Niederschlag in Wasser gelöst und mit Salzsäure zersetzt. Die mit dem Waschalkohol vereinigte und eingedampfte alkoholische Mutterlauge lieferte eine neue Menge des Salzes, welches wie das Uebrige zersetzt wurde Das rosafarbige Rohproduct betrug 36 g (7 pCt. der theoretischen Ausbeute) und war nach folgender Reaction entstanden:





α'-Oxy-β'-cyan-α-picolin-β-carbonsäureester,



Das beste Reinigungsverfahren des Rohproducts ist das Auflösen in wässrigem Alkohol unter Zusatz der äquimolekularen Menge alkoholischer Kalilauge. Wenn ein genügendes Quantum Alkohol, und zwar zweckmässig verdünnt (ca. 80 pCt.), gebraucht wurde, so bildet sich in der warmen Flüssigkeit nur ein schwacher Niederschlag, welcher aus Verunreinigungen besteht und sich sofort absetzt. Filtrirt

und abgekühlt, erstarrt das Ganze zu einer Masse farbloser Krystalle, die mit der Luftpumpe abgesaugt und, wenn erforderlich, aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt werden.

Das so erhaltene Kaliumsalz besteht aus farblosen, in Wasser sehr, in starkem Alkohol wenig löslichen Blättchen, deren Analyse zur Formel $C_{10}H_9N_2O_5K$ führt.

0.1350 g Sbst.: 0.0470 g K_2SO_4.

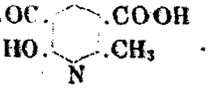
$C_{10}H_9N_2O_5K$. Ber. K 15.98. Gef. K 15.61.

Aus diesem Salz setzen die Säuren den Ester in Freiheit, welcher aus Weingeist oder aus Benzol krystallisirbar ist. Aus dem ersteren Lösungsmittel scheidet er sich als farblose, glänzende Blättchen, aus Letzterem (in welchem er viel weniger löslich ist) als krystallinisches Pulver ab.

0.2314 g Sbst.: 0.4961 g CO_2, 0.1046 g H_2O. — 0.2493 g Sbst.: 28.6 ccm N (16.5°, 760.1 mm corr.).

$C_{10}H_{10}N_2O_5$. Ber. C 58.25, H 4.85, N 13.59.
Gef. » 58.47, » 5.02, » 13.38.

α'-Oxy-β'-carbonamid-α-picolin-β-carbonsäure.

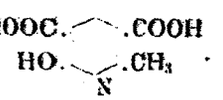


Der beschriebene Ester lässt sich ebenso gut mit concentrirter Schwefelsäure, indem man ihn nach dem Auflösen mit Wasser fällt, als durch längeres Kochen mit wässrigem Kali oder Natron verseifen. In beiden Fällen wirkt die Verseifung auch auf die Cyangruppe, welche sich in eine Amidgruppe verwandelt, sodass es mir nicht gelang, ein Zwischenproduct abzusondern. Die neue Substanz ist schwer zu reinigen, da sie in den üblichen Lösungsmitteln kaum löslich ist. Aus kochendem Wasser scheidet sie sich als farbloses, krystallinisches Pulver aus; in einem Capillarrohr erhitzt, wird sie bei 300° schwarz, ohne zu schmelzen.

0.2341 g Sbst.: 0.4243 g CO_2, 0.0923 g H_2O. — 0.2929 g Sbst.: 35.4 ccm N (13°, 760.4 mm corr.).

$C_8H_6N_2O_4$. Ber. C 48.98, H 4.08, N 14.29.
Gef. » 49.43, » 4.38, » 14.31.

α'-Oxy-α-picolin-β,β'-dicarbonsäure.



Die Säure erhält man durch zweistündiges Erhitzen, entweder des Esters oder des oben beschriebenen Amids, mit Salzsäure (d = 1.1) in einer zugeschmolzenen Röhre auf 120°. Nach dem Abkühlen ist die Flüssigkeit mit langen, abgeplatteten, nadelförmigen Krystallen

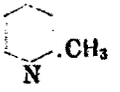
besetzt, welche die Röhre quer durchziehen und aus Wasser umkrystallisirt werden. An der Luft getrocknet, enthält die neue Substanz ein Molekül Krystallwasser, welches sie beim Trocknen im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur langsam, bei 100° aber rasch verliert. Sie schmilzt bei 303°.

0.2443 g Sbst.: 0.3994 g CO_2, 0.1003 g H_2O. — 0.2473 g Sbst.: 14.2 ccm N (16°, 762.1 mm corr.). — 0.2427 g Sbst.: 0.0203 g H_2O (100°).

$C_8H_7NO_5 + H_2O$. Ber. C 44.65, H 4.18, N 6.51, H_2O 8.37.
Gef. » 44.59, » 4.56, » 6.73, » 8.36.

Aus Wasser krystallisirt die Säure in viereckigen Blättchen, unter welchen sich jedoch oft lange Nadeln finden. Letztere verwandeln sich aber allmählich auch in Blättchen: eine langsame Umwandlung, die mehrere Tage dauert. Die geringe Menge Substanz, die ich zur Verfügung hatte, gestattete mir keine Untersuchung über die Frage, ob es sich um eine Dimorphieerscheinung oder eine Umwandlung einer Form in eine beständigere handelt.

Die ammoniakalische Lösung der Säure wird, nachdem das überschüssige Ammoniak durch Kochen entfernt worden, durch Baryumchlorid, Quecksilberchlorid, Kupfersulfat, Bromwasser nicht gefällt; sie giebt mit Silbernitrat einen in Salpetersäure löslichen Niederschlag und wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

α,α'-Oxypicolin,  .

Wird die Oxypicolindicarbonsäure im zugeschmolzenen Rohr mit Salzsäure erhitzt, und zwar mehrere Stunden auf 120° oder kürzere Zeit auf 130°, so finden sich in der abgekühlten Flüssigkeit keine Krystalle mehr, und beim Oeffnen der Röhre bemerkt man eine starke Kohlensäureentwickelung. Die braune und trübe Flüssigkeit wird filtrirt und auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Entfernung der überschüssigen Salzsäure eingedampft. Der Rückstand, das Chlorhydrat des α,α'-Oxypicolins, wird sodann in wenigem Wasser gelöst und mit der äquimolekularen Menge Natriumhydrat versetzt: die Lösung erstarrt zu einer Krystallmasse, welche durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser gereinigt wird. Die so erhaltenen farblosen, glänzenden Nadeln verwittern bald an der Luft, indem sie undurchsichtig werden. In Folge dieses raschen Verwitterns war ich nicht im Stande, den Krystallwassergehalt genau zu bestimmen: die schwankenden Zahlen ergaben 4—5 Mol.

Die wasserfreie Base scheidet sich aus Benzol und Toluol in dicken, aber schlecht entwickelten Krystallen ab, welche bei 159° schmelzen; in Alkohol ist sie sehr leicht, in Aether wenig löslich.

0.1910 g Sbst.: 0.4636 g CO_2, 0.1161 g H_2O. — 0.2406 g Sbst.: 26.1 ccm N (11°, 756.8 mm corr.).

C_6H_7NO. Ber. C 66.06, H 6.42, N 12.84.
Gef. » 66.19, » 6.75, » 12.88.

Eine von der überschüssigen Säure durch Eindampfen befreite Lösung der Base in salzsäurehaltigem Wasser hinterlässt einen syrupartigen Rückstand, welcher beim Abkühlen zu einer Masse prismatischer Krystalle des Chlorhydrats erstarrt. Das rohe, an der Luft getrocknete Salz schmilzt bei 80—85° und enthält eine grosse Menge Krystallwasser, welches es langsam verliert, wenn es längere Zeit unter 80° gehalten wird. Ueber 100° erhitzt, zersetzt sich das wasserhaltige Salz theilweise, indem es sich braun färbt; das wasserfreie schmilzt oberhalb 150°.

Das Chloroplatinat ist krystallinisch und in Alkohol, Wasser und Aether sehr leicht löslich.

β,β'-Dibrom-α,α'-oxypicolin. 

Wässrige Oxypicolinlösungen entfärben Bromwasser augenblicklich, indem sie einen starken, weissen Niederschlag bilden. Der Bromüberschuss wird mit Natriumbisulfit beseitigt und die neue Substanz aus Weingeist krystallisirt. Es bilden sich dann weisse Nadeln, welche in Wasser kaum, in Alkohol sehr leicht löslich sind und, wenn in einer Capillarröhre erwärmt, zuerst erweichen und dann bei 238—239° schmelzen, indem sie sich schwarz färben. Die Analyse führt zur Formel eines Bibromderivats, dessen Structur sich aus den bekannten Substitutionsregeln im Pyridinkern ergiebt.

0.2079 g Sbst.: 9.3 ccm N (21°, 759 mm corr.).

$C_6H_5Br_2NO$. Ber. N 5.24. Gef. N 5.11.

Gemäss der in meiner zweiten Abhandlung über gemischte Methenylverbindungen geäusserten Absicht, wurde auch die Darstellung des Malonmethenylacetessigesters versucht, sowohl durch die Einwirkung des Malonsäureesters auf Aethoxymethylenacetessigester, als des Acetessigesters auf Aethoxymethylenmalonsäureester. Jedoch, obwohl ich die Bedingungen, unter welchen die Reaction stattfinden sollte, verschiedenartig geändert habe, ist es mir nie gelungen, die erwünschte Methenylverbindung zu erhalten: dagegen hat sich stets ein Gemisch der beiden einfachen Methenylverbindungen, und zwar des Methenylbisacetessigesters und des Dicarboxylglutaconsäureesters, gebildet [1].

[1] Diese Ergebnisse erregen bei mir Bedenken über das Vorhandensein eines Cyancarboxylglutaconsäureesters im Reactionsproduct des Aethoxymethylenmalonsäureesters und des Cyanessigesters, um so mehr, als die daraus folgende Bildung des Natriumdioxydinicotinsäureesters sich ebenso gut durch die Gegenwart des Dicyanglutaconsäureesters erklären lässt (diese Berichte 31, 1241).

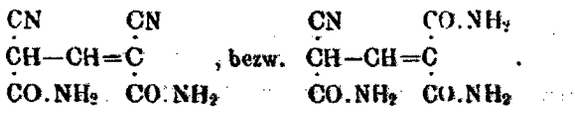
Wenn man die Fälle einer erfolglosen Reaction (nämlich die beiden Letzteren und die Einwirkung des gewöhnlichen Phenylmethylpyrazolons auf Aethoxymethylenmalonsäureester) mit denjenigen vergleicht, in welchen, wenn nicht das unmittelbare Product, doch wenigstens dessen durch cyclische Condensation entstandene Abkömmlinge (Acetondicarbonsäureester und Aethoxymethylenmalonsäureester oder Aethoxymethylenacetessigester, Cyanacetamid und Aethoxymethylenacetessigester) gebildet werden, so ergiebt sich als natürliche Folgerung, dass der Reactionsmechanismus als wahrscheinlicher zu betrachten ist, welchen ich in meiner ersten Abhandlung als unwahrscheinlich beurtheilt hatte, wodurch nämlich das erste Product die gemischte Methenylverbindung ist. Wenn Letztere eine weitere cyclische Condensation sehr leicht erleidet, wie bei den Abkömmlingen des Acetondicarbonsäureesters, durch die Gegenwart der Methylengruppe, oder beim Entstehen eines Pyridinkerns, wird die entsprechende geschlossene Kette rasch gebildet. Wenn aber die cyclische Condensation entweder garnicht, oder nur schwieriger stattfinden kann, so haben zwei Moleküle der gemischten Methenylverbindung Zeit, auf einander zu wirken und somit zwei Moleküle der einfachen zu bilden.

Messina, Juli 1900. Universitätslaboratorium.

485. G. Errera: Condensation des Cyanacetamids mit Chloroform.

(Eingegangen am 1. October, mitgetheilt in der Sitzung am 8. October von Hrn. F. Sachs.)

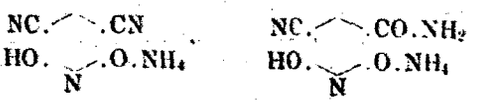
In einer in der Gazzetta chimica italiana unter demselben Titel veröffentlichten Notiz habe ich zwei Substanzen beschrieben, von denen die eine durch die Einwirkung des Natriumäthylats auf ein Gemisch von Acetamid und Chloroform, die andere aus der vorhergehenden mittels concentrirter Schwefelsäure erhalten wurde, und welchen ich folgende Formeln zuschrieb:



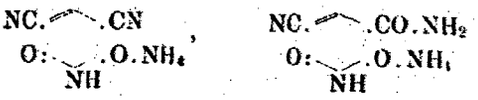
Aber seitdem Guthzeit[1]) bewiesen hat, dass die von mir[2]) durch eine ähnliche Reaction aus Cyanessigester erhaltene Verbindung, die ich als das Amid des Dicarboxylglutaconsäureesters betrachtete, dessen

[1]) Diese Berichte 32, 779. [2]) Diese Berichte 31, 1241.

Isomeres, das Ammoniumsalz des Dioxydinicotinsäureesters, ist, muss man aus Analogiegründen annehmen, dass eine solche Molekularumlagerung auch in den beiden Cyanacetamidabkömmlingen stattfindet, und dass sie folglich Ammoniumsalze:



oder



sind [1]).

In Betreff der experimentellen Ergebnisse habe ich an den Angaben der früheren Notiz nichts zu ändern. Zur Bestätigung der ersten Analysen füge ich noch folgende hinzu:

0.2333 g Sbst.: 0.3632 g CO_2, 0.0962 g H_2O. — 0.1487 g Sbst.: 36.7 ccm N (14°, 749 mm corr.). — 0.2006 g Sbst.: 0.0185 g H_2O.

$C_7H_6N_4O_2 + H_2O$. Ber. C 42.86, H 4.08, N 28.57, H_2O 9.18.
Gef. » 42.46, » 4.58, » 28.66, » 9.22.

0.1309 g entwässerte Sbst.: 34.9 ccm N (17°, 762.7 mm corr.).

$C_7H_6N_4O_2$. Ber. N 31.46. Gef. N 31.14.

0.2189 g Sbst.: 0.3312 g CO_2, 0.0931 g H_2O. — 0.1453 g Sbst.: 0.0064 g H_2O.

$C_7H_8N_4O_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Ber. C 40.97, H 4.39, H_2O 4.39.
Gef. » 41.26, » 4.72, » 4.40.

0.1358 g entwässerte Sbst.: 34.5 ccm N (21°, 756 mm corr.).

$C_7H_8N_4O_3$. Ber. N 28.57. Gef. N 28.91.

Ueber die Eigenschaften der beiden Verbindungen sind noch folgende neue Beobachtungen zu erwähnen.

Das Ammoniumsalz des α,α'-Dioxy-β,β'-dicyanpyridins (möglicherweise des tautomeren Oxyketodicyandihydropyridins) kann man aus Salzsäure ($d = 1.1$) krystallisiren, ohne es zu zersetzen. Lässt man es selbst längere Zeit mit der in Wasser gelösten äquimolekularen Menge Natriumhydrat kochen, so bemerkt man keine Ammoniakentwickelung, und aus der beträchtlich eingedampften Flüssigkeit fällen Mineralsäuren die ursprüngliche Verbindung. Wird das Salz mit einem grossen Uebersehuss Natriumhydrat behandelt und die Flüssigkeit längere Zeit eingedampft, so entwickelt sich Ammoniak, aber man erhält ein Gemisch von weiteren Zersetzungsproducten. Es

[1]) Die Stellung des Wasserstoffs ist in beiden Ketoformeln willkürlich gewählt.

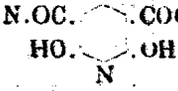
war mir nicht möglich, das dem Ammoniumsalz entsprechende Dioxydicyanpyridin in Freiheit zu setzen.

Das Ammoniumsalz des α,α'-Dioxy-β,β'-cyancarbonamidpyridins (möglicherweise des tautomeren Oxyketocyancarbonamiddihydropyridins), welches bekanntlich aus dem oben beschriebenen Salz erhalten wird, indem man Letzteres in warmer, concentrirter Schwefelsäure löst und mit Wasser fällt, lässt sich vollkommen farblos darstellen, wenn man es aus Wasser mit Thierkohle umkrystallisirt. In den Basen löst es sich leicht, in Wasser sehr wenig, und in chlorammoniumhaltigem Wasser noch weniger: in Folge dessen bildet eine gesättigte, kalte, wässrige Lösung desselben einen Niederschlag, sobald man sie mit Chlorammonium versetzt. Es ist mir hier ebenso wenig gelungen, das entsprechende Dioxycyancarbonamidpyridin in Freiheit zu setzen. Indem ich das Ammoniumsalz mehrere Stunden im offenen Gefäss mit überschüssigem Natriumhydrat (1:10 Mol.) kochte und dann mit einer Säure fällte, erhielt ich ein augenscheinlich aus mehr als einer Verbindung bestehendes Product, welches, aus Wasser umkrystallisirt und analysirt, eine viel grössere Stickstoffmenge lieferte, als die der gewünschten Verbindung entsprechende (1.5—2 pCt.). Dieses in Ammoniakflüssigkeit gelöste und vom überschüssigen Ammoniak durch Kochen befreite Product ergab eine zwar nicht vollkommen reine, aber dem ursprünglichen Ammoniumsalz in Betreff der Zusammensetzung und der Eigenschaften nahestehende Substanz.

Solche Substanzen, der Analogie gemäss, als Ammoniumsalze substituirter Pyridine zu betrachten (eine Annahme, welche durch deren Eigenschaften nicht ganz ausgeschlossen wird), bietet einige Schwierigkeiten. Eine Thatsache, für welche ich noch keine befriedigende Erklärung gefunden habe, ist, dass die mit, wenn auch überschüssiger, Natronlauge gekochten wässrigen Lösungen entweder gar kein Ammoniak oder sehr schwer und mit undeutlicher Reaction verlieren. Die frühere Formulirung dagegen schildert die Sache in natürlicher Weise.

Um die Unveränderlichkeit der beiden Ammoniumsalze bei einem grossen Salzsäure- oder Schwefelsäure-Ueberschuss zu erklären, muss man, von ihrer sehr geringen Löslichkeit abgesehen, annehmen, dass die substituirten Pyridine, aus welchen sie sich ableiten, sich wie sehr starke Säuren verhalten, sodass sie in dieser Hinsicht mit Mineralsäuren zu vergleichen wären: eine Eigenschaft, die aus ihrer Structur nicht gerade hervorgeht und eben deshalb sehr sonderbar ist. Mit dieser Annahme ist die Wirkung des Chlorammoniums, welches die Löslichkeit des Ammoniumsalzes des Dioxycyancarbonamidpyridins herabsetzt, leicht erklärlich: eine Zunahme der Ammoniumionen verursacht eine entsprechende Abnahme in der Concentration des anderen Ions und folglich das Ausfallen des Salzes.

Monoamid der α,α'-Dioxy-β,β'-pyridindicarbonsäure,



Das Dioxycyancarbonamidpyridin wird mit viel überschüssiger Kalilauge gekocht, indem man die Flüssigkeit stark eindampft: am Ende der Operation ist eine Ammoniakentwickelung merklich. Durch Salzsäurezusatz wird eine farblose Substanz gefällt, welche aus Wasser mit Thierkohle in weissen Nädelchen krystallisirt. Sie ist sowohl in Wasser als auch in Alkohol wenig löslich und schmilzt unter Zersetzung und Kohlensäureentwickelung bei 213°. An der Luft getrocknet, erweist sie sich als frei von Krystallwasser, wie aus folgenden Analysenangaben ersichtlich ist; Letztere führen zur oben angegebenen Formel.

0.2294 g Sbst.: 0.3568 g CO_2, 0.0772 g H_2O. — 0.1320 g Sbst.: 17.4 ccm N (28.5°, 757.6 mm corr.).

$C_7H_6N_2O_5$. Ber. C 42.42. H 3.03. N 14.14.
Gef. » 42.38, » 3.74, » 14.52.

Messina, Juli 1900 Universitätslaboratorium.

486. G. Errera und F. Percialbosco: Wirkung der Halogene auf Natriumcyanessigester.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung am 8. October von Hrn. F. Sachs.)

Vorliegende Untersuchung wurde mit der Absicht unternommen, den Dicyanbernsteinsäureester darzustellen (welcher uns dann zu weiteren Versuchen dienen sollte), in der Annahme, dass die Reaction zwischen Halogenen und Natriumcyanessigester mit derjenigen, welche zwischen Halogenen und Natriummalonsäureester stattfindet, und durch welche bekanntlich Acetylentetracarbonsäureester entsteht, parallel wäre. Die Wirklichkeit entsprach aber keineswegs unserer Erwartung, da sich statt des erwarteten Productes eine Reihe anderer Verbindungen bildete, deren Untersuchung wegen ihrer Anzahl sowohl als auch in Folge ihrer Veränderlichkeit, welche ihre Trennung umständlich machte, Schwierigkeiten bot.

Da die Resultate noch nicht endgültig sind, hätten wir, unserem Wunsch gemäss, die vorliegende Mittheilung verschoben, wenn nicht eine in den Proceedings Chem. Soc. 16, 114—115 jüngst erschienene Abhandlung von Jocelyn Field Thorpe und W. J.

Young, welche uns nur durch das Referat des Chemischen Centralblatts 1900, II, 38 bekannt ist, dazu veranlasst hätte, den gegenwärtigen Zustand unserer Arbeit bekannt zu machen.

Vorliegende Mittheilung scheint uns um so nothwendiger, als die eben genannten Forscher behaupten, sie hätten durch die Einwirkung von Jod in ätherischer Lösung auf Natriumcyanessigester (unter Umständen, die aus dem Referat nicht deutlich hervorgehen) den Dicyanbernsteinsäureester erhalten, welchen wir umsonst gesucht haben, und denselben als eine aus Alkohol in glänzenden Blättchen krystallisirende bei 120° schmelzende Substanz beschrieben, während wir unter anderen eine Verbindung erhalten haben, deren Schmelzpunkt fast der gleiche (119°) und deren Zusammensetzung ähnlich ist, die aber ein höheres Molekulargewicht hat und, wie weiter unten erklärt wird, einen Trimethylenkern enthält.

Die Operation lässt sich nicht, wie bei der Darstellung des Acetylentetracarbonsäureesters, mit Alkohol als Lösungsmittel ausführen, da die Producte, welche sich unter solchen Umständen bilden, sich dann weiter zersetzen. Am besten wird die Natriumverbindung des Cyanessigesters in Aether dargestellt und die theoretische Menge Jod, in Aether gelöst, oder Brom tropfenweise zugegeben. Die Reaction ist in beiden Fällen die gleiche: der anfangs farblose Aether, in welchem die Natriumverbindung vertheilt ist, färbt sich dann stark braunroth. Durch Wasserzusatz wird die feste Substanz nur theilweise gelöst, während ein anderer Theil, hauptsächlich zwischen der unteren, wässrigen, stark alkalischen Schicht und dem darüber schwimmenden Aether, schwebend bleibt.

Die feste Substanz, welche, mit Wasser gewaschen, fast weiss wird, krystallisirt man aus verdünntem Alkohol oder Benzol um; sie scheidet sich in farblosen, bald nadelförmigen, bald flachen Krystallen, die bei 119° schmelzen, ab (Substanz A).

Aus der mit Natriumbisulfit versetzten und mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung scheidet sich, der Concentration gemäss, entweder eine flüssige, bald erstarrende oder dieselbe unmittelbar krystallisirte Substanz ab (Substanz B). Die Lösung lässt man etwa eine Stunde stehen, bis sich der Niederschlag ganz abgeschieden hat, und filtrirt dann.

Aus den Mutterlaugen scheidet sich dann im Laufe der Zeit eine neue, in langen, gelblich-weissen, bei 70° schmelzenden Nadeln gut krystallisirte Substanz ab (Substanz C). Die gleiche Verbindung scheidet sich auch aus dem angesäuerten Waschwasser der Substanz A nach und nach ab. Die Bildung von C geschieht sehr langsam und ist erst nach einigen Tagen vollständig; es ist sicher kein Krystallisationsvorgang, sondern eine langsame Zersetzung der Substanz B in der sauren Flüssigkeit.

Im Gegensatz zu Substanz C. welche einen scharf charakterisirten, chemischen Körper darstellt, ist B, ein krystallinisches, bei etwa 145° schmelzendes Pulver, wahrscheinlich nur ein Gemisch. Diese Frage haben wir allerdings nicht lösen können, da die Veränderlichkeit der Substanz den Lösungsmitteln gegenüber deren Reinigung nicht gestattete. Ihre nahe Verwandtschaft zu Substanz C erhellt daraus, dass sie sich in warmer, concentrirter Salzsäure löst und in eine Chlorverbindung umwandelt, welche sich beim Abkühlen gut krystallisirt abtrennt und, mit Wasser gekocht, in Substanz C übergeht.

Der aus der ursprünglichen Operation übrig gebliebene Aether wird mit verdünnter Natronlauge wiederholt, so lange er sich roth färbt, dann mit schwach angesäuertem und endlich mit reinem Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Es bleibt eine dicke, schwach gefärbte Flüssigkeit übrig, die man mit Wasser in einer Schale kocht, um den in ihr noch enthaltenen, unveränderlichen Cyanessigester zu vertreiben; der allmählich erstarrende Rückstand wird auf unglasirter Thonplatte getrocknet und in wenig Benzol gelöst. Aus der Lösung krystallisirt langsam eine kleine Menge der bei 119° schmelzenden Substanz A; mit Petroleumäther versetzt, liefert die Mutterlauge eine sich abscheidende neue Verbindung, welche in Benzol viel löslicher ist und nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Petroleumäther und Benzol in schönen, glänzenden, bei etwa 70° schmelzenden Krystallen erscheint (Substanz D), welche trotz der fast zusammenfallenden Schmelzpunkte mit C nichts Gemeinschaftliches haben. Die Laugen, welche zum Waschen des Aethers gedient haben, werden angesäuert und mit frischem Aether geschüttelt, wobei sie an Letzteren eine zähe, stark saure Flüssigkeit abgeben, welche im Exsiccator theilweise als strahlig-faserige Masse krystallisirt und als Cyanessigsäure erkannt wurde.

In einer zweiten Reihe von Darstellungen wurde, anstatt den Natriumcyanessigester mit Brom oder Jod zu behandeln, zuerst der Bromcyanessigester dargestellt und derselbe auf die in Aether vertheilte entsprechende Menge Natriumcyanessigester einwirken gelassen. Im Ganzen war das Resultat das gleiche wie bei dem ersteren Verfahren, mit dem einzigen Unterschied, dass ein geringer Wasserzusatz aus dem Product der ursprünglichen Reaction neben der Substanz A (Schmp. 119°) eine andere fällt, welche Dank ihrer Unlöslichkeit in Benzol von der Ersteren getrennt werden kann. Diese neue Verbindung E, welche aus Wasser und Weingeist in gelben, dicken, gut entwickelten Tafeln krystallisirt und bei 245° schmilzt, hinterlässt, wenn auf Platinblech verbrannt, einen aus Bromnatrium bestehenden Rückstand, der vielleicht als Verunreinigung darin enthalten ist. Sie steht in ge-

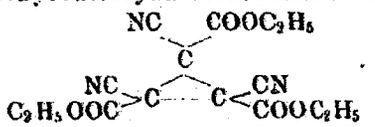
netischer Beziehung zu B und C, da aus Salzsäurelösungen sich die üblichen Nadeln der bei 70° schmelzenden Substanz C scheiden.

Der **Monobromcyanessigester** wurde dargestellt, indem man Cyanessigester mit der theoretischen Brommenge in Gegenwart von Wasser bis zur vollständigen Entfärbung schüttelte und die entstandene, schwere, ölige Flüssigkeit in vacuo fractionirt destillirte. Der Geruch, obwohl schwächer, ähnelt demjenigen des Chlorpikrins; der Siedepunkt ist bei 40 mm Druck etwa 135°.

Die zahlreichen, von uns erhaltenen Substanzen, obschon nicht alle analysirt und genau charakterisirt werden konnten, enthalten wahrscheinlich eine dreigliedrige Kohlenstoffkette und zerfallen in zwei Abtheilungen. Die eine umfasst B, C, E, deren zwei erste Glieder sich als Säuren verhalten, da sie die Carbonate zersetzen und mit Basen orangerothe Salze bilden; ihre Zusammensetzung haben wir zwar noch nicht festgestellt, doch sind sie wahrscheinlich Glutaconsäureabkömmlinge. Die andere Abtheilung besteht aus A und D, welche nicht sauer reagiren und sich zwar mehr oder weniger leicht in Basen lösen, aber nur indem sie sich dabei verseifen; diese Verbindungen dürften den Trimethylenring (A zweifellos, D wahrscheinlich) enthalten.

Wir wollen uns gegenwärtig auf eine etwas ausführlichere Beschreibung der Substanz A, die als Trimethylentricyantricarbonsäureester zu betrachten ist, beschränken.

Trimethylentricyantricarbonsäureester,



Dieser Ester, welcher, wie oben erwähnt wurde, in bei 119° schmelzenden Nadeln oder Blättchen krystallisirt, ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und warmem Benzol leicht (weit weniger in kaltem) und in Petroleumäther kaum löslich. Die Analysen ergaben Folgendes:

0.2275 g Sbst.: 0.4545 g CO_2, 0.1018 g H_2O. — 0.2512 g Sbst.: 0.5024 g CO_2, 0.1145 g H_2O. — 0.2451 g Sbst.: 0.4865 g CO_2, 0.1092 g H_2O. — 0.2772 g Sbst.: 30.8 ccm N (16°, 745.5 mm corr.).

$C_{15}H_{15}N_3O_6$.	Ber.	C 54.05,	H 4.50,	N 12.61.
	Gef.	» 54.44, 54.54, 54.13.	» 4.97, 5.06, 4.95,	» 12.88.

0.2427 g Sbst., 20.11 g Benzol: Gefrierpunktserniedrigung 0.175°.
0.1977 g Sbst., 21.54 g Benzol: » 0.135°.

$C_{15}H_{15}N_3O_6$. Ber. Mol.-Gew. 333. Gef. Mol.-Gew. 345, 340.

Dass der Ester die angegebene Constitution besitzt und nicht (wie aus der Bildungsweise, der Zusammensetzung und dem sehr nahe

stehenden Molekulargewicht auch zu vermuthen wäre) der Tricyantricarballylsäureester ist, erhellt aus seinen Verseifungsproducten. Basen gegenüber ist der Ester nämlich so empfindlich, dass ein Theil desselben verloren ging, als er in einem auf Lakmus kaum alkalisch reagirenden rohen Alkohol warm gelöst wurde. Auch wässrige concentrirte Kalilauge oder Natronlauge löst ihn rasch und mit starker Erwärmung und Ammoniakentwickelung auf. Wenn er mit überschüssigem Barytwasser im offenen Gefäss bis zur vollständigen Vertreibung des gebildeten Ammoniaks gekocht wird, schlägt sich ein weisses Pulver, aus Baryumcarbonat und dem Baryumsalz der Trimethylentetracarbonsäure bestehend, nieder. Wenn man nämlich das Baryum mit Schwefelsäure genau entfernt und das Filtrat auf dem Wasserbade so lange eindampft, bis die Lösung dickflüssig wird, und dann in einem Exsiccator über Schwefelsäure stehen lässt, so erstarrt es allmählich vollständig zu einer krystallinischen Masse, welche alle Eigenschaften der Trimethylentetracarbonsäure von Schacherl[1]) und Buchner[2]) besitzt. Sie schmilzt unter Zersetzung und Kohlensäureentwickelung bei 193—194° (Sch. 191°, Bu. 196—198°).

0.6539 g Sbst.: 0.0945 g H_2O (100°).

$C_7H_6O_8 + 2H_2O$. Ber. H_2O 14.17. Gef. H_2O 14.44.

0.2906 g Sbst. bei 100° getrocknet: 0.4139 g CO_2, 0.0865 g H_2O.

$C_7H_6O_8$. Ber. C 38.53, H 2.75.
Gef. » 38.84, » 3.31.

Calciumsalz, $C_7H_2O_8Ca_2 + 3^1/_2H_2O$.

0.2606 g Sbst.: 0.1970 g $CaSO_4$.

$C_7H_2O_8Ca_2 + 3^1/_2H_2O$. Ber. Ca 22.23. Gef. Ca 22.41.

Saures Natriumsalz. $C_7H_3O_8Na_3 + 8H_2O$.

0.3557 g Sbst.: 0.1131 g H_2O (bei 150°), 0.1658 g Na_2SO_4.

$C_7H_3O_8Na_3 + 8H_2O$. Ber. H_2O 33.64. Na 16.14.
Gef. » 33.69, » 16.00.

Etwas über 200° erhitzt, wird die Trimethylentetracarbonsäure unter Kohlensäureverlust in die Trimethylentricarbonsäure von Schacherl und Buchner umgewandelt. Sie schmilzt bei 215°. (Sch. 217°, Bu. 220°.)

0.2583 g Sbst.: 0.3883 g CO_2, 0.0847 g H_2O.

$C_6H_6O_6$. Ber. C 41.38, H 3.45.
Gef. » 41.00, » 3.64.

Baryumsalz, $(C_6H_3O_6)_2Ba_3 + H_2O$.

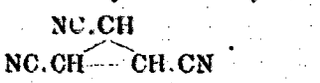
0.3450 g Sbst. bei 150° getrocknet: 0.3104 g $BaSO_4$.

$(C_6H_3O_6)_2Ba_3 + H_2O$. Ber. Ba 53.14. Gef. Ba 52.91.

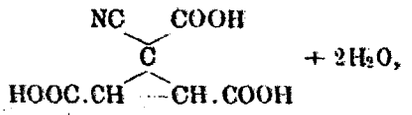
[1]) Ann. d. Chem. 229. 89. [2]) Ann. d. Chem. 284. 197.

Wenn man die Einwirkung des Barytwassers auf Trimethylentricyantricarbonsäureester mässigt, indem man es kalt und verdünnt in Thätigkeit setzt, erhält man andere Verseifungsproducte, die wir nur in sehr geringer Menge und nicht vollkommen rein erhalten haben, und deren Formeln wir nur mit Vorbehalt geben.

Eine jener Verbindungen scheidet sich aus Wasser in farblosen Krystallen aus, die bei 182—184° schmelzen. Deren Analysenergebnisse entsprechen annähernd dem Tricyantrimethylen:



Die andere krystallisirt aus wässrigem Alkohol in Nädelchen, welche bei 194—195° unter Zersetzung und Kohlensäureentwickelung schmelzen. Obwohl die Analyse auf die Formel des Monoammoniumsalzes der Trimethylentetracarbonsäure führt, halten wir es nach den sämmtlichen Eigenschaften jedoch für wahrscheinlicher, dass hier die Trimethylencyantricarbonsäure,



vorliegt. Das Silbersalz, $C_7H_3NO_6Ag_3 + H_2O$, verpufft beim Erhitzen lebhaft.

Messina, Juli 1900. Universitätslaboratorium.

487. Wilhelm Prandtl und K. A. Hofmann: Ueber Platin-Kohlenstoff-Verbindungen.

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

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 11. October.)

Zeise [1]) hat durch Einwirkung von Aceton auf Platinchlorid einen Körper von der Zusammensetzung $PtCl_2C_6H_{10}O$ erhalten, den er Acechlorplatin benennt, mit der Bemerkung, man könne ihn hinsichtlich seiner Zusammensetzung auch Mesityloxyd-Platinchlorür nennen. Bei seiner Auffassung des Acetons als Hydrat eines Kohlenwasserstoffs C_3H_4 giebt Zeise diesem Körper die Formel

$$[(PtCl_2 + C_3H_4) + (C_3H_4 + H_2O)].$$

[1]) Journ. für prakt. Chem. 20, 193.

Die Vermuthung, dass im Acechlorplatin das Aceton nicht mehr als solches, sondern als dessen Condensationsproduct Mesityloxyd vorhanden sei, lag sehr nahe.

Wir liessen in Foge dessen eine Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure in Mesityloxyd mehrere Tage über Aetznatron im Vacuum stehen, bis die Flüssigkeit unter Abscheidung eines Krystallbreies erstarrte. Es entwickelt sich bei der Reaction sehr viel Salzsäure und zugleich bilden sich platinhaltige schwarze Stoffe. Um die Krystalle zu reinigen, wäscht man sie mit einer Mischung von Aceton und Aether, bis sie hellgelb geworden sind, und krystallisirt sie dann aus siedendem Aceton um.

Die so erhaltenen, hellgelben, nadelförmigen Krystalle sind in Aceton leicht, in Aether nur sehr wenig löslich. Bei 170° erfolgt Zersetzung. Sie lösen sich auch in kaltem Wasser; die Lösung zersetzt sich jedoch beim Stehen, besonders beim Erwärmen unter Trübung und Braunfärbung. Der Körper ist in Natronlauge mit gelber Farbe leicht löslich; beim Kochen wird diese Lösung tief dunkelbraun und lässt schwarzbraune Flocken fallen. Versetzt man jedoch die Lösung des Körpers in Natronlauge mit Ammoniak, so bleibt sie beim Kochen unverändert, ebenso wie die Lösung desselben in reinem Ammoniak.

Die Analyse des Körpers ergab die Zusammensetzung:

$$PtCl_2C_6H_{10}O.$$

	Berechnet	Gefunden	Zeise's Acechlorplatin
Platin	53.56	53.84	53.5883
Chlor	19.49	19.56	19.1010
Kohlenstoff	19.80	19.77	19.4260
Wasserstoff	2.77	3.00	2.8980
Folglich Sauerstoff	4.38	3.83	4.9867

Nach dieser Analyse und nach dem qualitativen Verhalten ist dieses aus Mesityloxyd und $PtCl_4H_2$ erhaltene Product identisch mit Zeise's Acechlorplatin. Die Bestimmung des Molekulargewichtes in Phenol ergab 340 statt 364. Ueber die Einwirkung von Phoron auf Platinchlorid werden wir nächstens Mittheilung machen.

Sehr merkwürdig ist das Verhalten von Platinchlorid gegen Chloroform.

Platinchlorwasserstoffsäure wurde mehrere Tage lang mit Chloroform[1]) gekocht, bis Chlorwasserstoffentwickelung eintrat; dann wurde die gelblich gefärbte Chloroformlösung von dem dickflüssigen, dunkelbraunen Rückstande abgegossen, verdunstet und dieser Rückstand mit

[1]) Das Chloroform war gereinigt durch Trocknen mit Kaliumcarbonat und darauf folgende Destillation: alles ging bei 61° über.

Aether I aufgenommen, die Lösung filtrirt und über Natronlauge im Vacuum verdunstet (Chlorwasserstoffabgabe). Der so erhaltene Rückstand wurde abermals mit Aether I aufgenommen und die beim Verdunsten abgeschiedenen, nadelförmigen, hellgelben Krystalle aus heissem Toluol umkrystallisirt.

Die Analyse dieses Körpers ergab die Formel: $PtCl_2C_2H_4$,

Ber. Pt 66.32, Cl 24.14, C 8.17, H 1.37.
Gef. » 66.49, » 23.95, » 8.10, » 1.45.

Die Krystalle sind an der Luft nicht zerfliesslich und auch gegen Licht beständig[1]). Beim Erhitzen zersetzen sie sich unter Schwärzung, bei 140° beginnend, ohne zu schmelzen.

Da wir die Verbindung bisher nur in kleinen Mengen erhielten, können wir noch keine näheren Angaben über die Constitution derselben machen. Ob dieselbe identisch ist mit dem Aethylenplatinchlorür[2]), das dem Doppelsalze $PtCl_2.C_2H_4.KCl + H_2O$[3]) zu Grunde liegt, müssen weitere Versuche zeigen.

Ausserdem sind wir damit beschäftigt, die Einwirkung von Chloroform, Bromoform und Jodoform auf die Platinmetalle und deren Halogenverbindungen, sowie auf Eisen, Kobalt, Nickel und Kupfer zu untersuchen.

488. Theodor Posner: Zur Kenntniss der Disulfone. IV. Die Mercaptole und Sulfone der Diketone.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Greifswald.]

(Eingegangen am 12. October.)

Wie die Arbeiten von Baumann und Autenrieth, sowie meine früheren Versuche[4]) ergeben haben, wird die normale Reactionsfähigkeit der Ketogruppe gegen Alkylmercaptane und die glatte Oxydirbarkeit der entstehenden Producte in interessanter Weise modificirt, wenn in das betreffende Keton irgend welche Substituenten eintreten, oder dasselbe anderweitig verändert wird. So gelang es Autenrieth[5]), aus dem Chloraceton nur in sehr schlechter Ausbeute, und mir, aus dem Amidoaceton garnicht die entsprechenden Disulfone in der bekannten Weise darzustellen. Es erschien mir nun von Interesse,

[1]) Zum Unterschiede von Zeise's Aethylenplatinchlorür, $PtCl_2C_2H_4.HCl$ (Joergensen).

[2]) Zeise, Pogg. Ann. 21, 497 und 542; 40, 234.

[3]) Birnbaum, Ann. d. Chem. 145, 69.

[4]) Diese Berichte 32, 1239, 2749, 2801.

[5]) Diese Berichte 24, 166.

zu untersuchen, ob bei Gegenwart zweier Ketogruppen in einem Molekül diese sich gegenseitig beeinflussen und in wie weit diese Beeinflussung von der Stellung der Ketogruppen gegen einander oder gegen andere Gruppen, sowie von der Verschiedenheit der Alkylgruppe des Mercaptans abhängt. In der vorliegenden Arbeit wurde zunächst die Reaction einer Reihe von Diketonen gegen Aethylmercaptan und die Oxydation der entstehenden Mercaptole studirt. Mit der Untersuchung anderer Mercaptane in gleicher Hinsicht ist zur Zeit noch Hr. cand. Bartelt auf meine Veranlassung im hiesigen Institut beschäftigt.

Man sollte erwarten, dass Verbindungen, welche zwei Ketogruppen enthalten, mit vier Molekülen Mercaptan unter Austritt von zwei Molekülen Wasser condensirt werden können, und dass die so entstehenden Doppelmercaptole bei der Oxydation Tetrasulfone liefern würden.

$$X.CO.Y.CO.Z + 4\,Alk.SH = X.C(S.Alk)_2.Y.C(S.Alk)_2.Z + 2\,H_2O.$$

$$X.C(S.Alk)_2.Y.C(S.Alk)_2.Z + 4\,O_2 = X.C(SO_2.Alk)_2.Y.C(SO_2.Alk)_2.Z.$$

Wie die vorliegende Arbeit zeigt, trifft dies aber nur in einzelnen Fällen zu, während in vielen anderen nur eine der beiden Ketogruppen in normaler Weise reagirt, die zweite aber auch bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von Mercaptan und bei Gegenwart der verschiedensten Condensationsmittel völlig intact bleibt.

$$X.CO.Y.CO.Z + 2\,Alk.SH = X.CO.Y.C(S.Alk)_2.Z + H_2O.$$

$$X.CO.Y.C(S.Alk)_2.Z + 2\,O_2 = X.CO.Y.C(SO_2.Alk)_2.Z.$$

Es entstehen demnach in diesen Fällen nach der bisher üblichen Formulirung bei der Condensation Ketomercaptole und bei der Oxydation Ketodisulfone. Wie schon aus dem Verhalten bei dieser Reaction selbst hervorgeht, zeigt jedoch die intact gebliebene Ketogruppe garnicht mehr die Eigenschaften einer solchen; so liefern die Ketodisulfone weder Oxime, noch Phenylhydrazone, noch Semicarbazone. Die normale Reactionsfähigkeit der einen Ketogruppe wird durch die Nachbarschaft der stark negativen, zweiten Ketogruppe bezw. Mercaptol- oder Disulfon-Gruppe einerseits und secundärer oder tertiärer Kohlenwasserstoffgruppen andererseits unter gewissen Umständen so stark herabgemindert, dass ihr Sauerstoffatom nicht mehr zu Condensationsvorgängen fähig ist, bezw. dass die Condensationsproducte ausserordentlich leicht wieder in ihre Componenten zerfallen.

Für diese Herabminderung der Reactionsfähigkeit einer Ketogruppe gelten nun, wie sich gezeigt hat, gewisse Gesetzmässigkeiten. Es liefern nämlich alle Diketone, bei denen beide Ketogruppen an intacte

Methylgruppen gebunden sind, leicht Dimercaptole und Tetrasulfone, reagiren also in normaler Weise, und zwar α-, β- und γ-Diketone gleichmässig. Dies ist der Fall beim Diacetyl, $CH_3.CO.CO.CH_3$, Acetylaceton, $CH_3.CO.CH_2.CO.CH_3$, und Acetonylaceton, $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO.CH_3$. Wird jedoch bei den α- und β-Diketonen in einer der den CO-Gruppen benachbarten Methylgruppen Wasserstoff substituirt, wie beim Acetylpropionyl, $CH_3.CO.\overset{*}{C}O.CH_2.CH_3$, und beim Methylacetylaceton, $CH_3.CO.C\begin{matrix}H\\ \\ CH_3\end{matrix}\!\!-\!\!\overset{*}{C}O.CH_3$, oder tritt an die Stelle der einen der beiden Methylgruppen, das stärker negative Phenyl, wie beim Benzoylaceton, $C_6H_5.CO.CH_2.\overset{*}{C}O.CH_3$, so verliert durch die beiden in gleicher Richtung wirkenden Beeinflussungen die eine, in der Formel mit einem * bezeichnete Ketogruppe ihre Reactionsfähigkeit. Es entstehen demnach hier nur Ketomercaptole und Ketodisulfone. Ist an die Stelle beider Methylgruppen Phenyl getreten, wie beim Benzil $C_6H_5.CO.CO.C_6H_5$, so ist die Beeinflussung besonders stark. Das Benzil condensirt sich bei Gegenwart von Salzsäuregas überhaupt nicht mit Mercaptan. Durch Chlorzink lässt sich eine solche Condensation zwar erreichen, aber es entsteht auch hier kein Dimercaptol, sondern ein Ketomercaptol, und dieses ist so leicht wieder in seine Componenten spaltbar, dass man bei der Oxydation fast nur Benzil, aber kein isolirbares Disulfon erhält. Bei den γ-Diketonen ist die Entfernung der beiden Ketogruppen so gross, dass die Beeinflussung völlig verschwindet. Die γ-Diketone geben also stets Dimercaptole und Tetrasulfone, selbst wenn die eine der benachbarten Methylgruppen zweifach substituirt ist, wie beim Dimethylacetonylaceton, $(CH_3)_2CH.CO.CH_2.CH_2.CO.CH_3$.

Dass die Beeinflussung der Reactionsfähigkeit einer Ketogruppe durch eine zu dieser in β-Stellung stehende zweite CO-Gruppe, verbunden mit Substitution in einer benachbarten Methylgruppe, in der eben geschilderten Art verläuft, gewinnt sehr an Wahrscheinlichkeit durch das Ergebniss einer anderen, demnächst zu veröffentlichenden Arbeit über die Sulfonderivate der dialkylirten Acetessigester. Im Acetessigester, $CH_3.CO.CH_2.COOC_2H_5$, findet sich eine Ketogruppe, die durch die in β-Stellung zu ihr stehende Carboxylgruppe beeinflusst wird, doch ist die Beeinflussung so schwach, dass der Acetessigester trotzdem in ziemlich guter Ausbeute ein Disulfon liefert. Tritt zu dieser Beeinflussung eine zweite, in gleichem Sinne wirkende, nämlich Substitution eines Wasserstoffs der benachbarten CH_2-Gruppe durch Methyl oder Aethyl, so findet die Disulfonbildung schon bedeutend schwieriger statt. Wird diese zweite Beeinflussung schliesslich verstärkt, indem beide Wasserstoffe der benachbarten CH_2-Gruppe durch Methyl oder

Aethyl substituirt werden, so wird die Reactionsfähigkeit der CO-Gruppe noch starker vermindert. Dem entsprechend sind die aus Dimethyl- und Diäthyl-Acetessigester mit Mercaptanen erhaltenen Condensationsproducte so leicht zersetzlich, dass sie im Falle des Aethylmercaptans und Benzylmercaptans nur noch ganz geringe Spuren, in den Fällen anderer Mercaptane gar keine Disulfone mehr liefern. Der als Ausgangsmaterial verwendete Acetessigester wird zurückgebildet und daneben entstehen die normalen Oxydationsproducte der freien Mercaptane.

Bei den γ-Ketosäuren ist die Beeinflussung nicht mehr nachweisbar und diese liefern in quantitativer Ausbeute Disulfone.

Es scheint danach, dass zwei benachbarte Carbonylgruppen sich gegenseitig beeinflussen, und zwar um so mehr, je näher sie bei einander stehen. Diese Beeinflussung ist aber in allen beobachteten Fällen so schwach, dass sie erst deutlich zu Tage tritt, wenn eine zweite, in gleichem Sinne wirkende Beeinflussung (in den vorliegenden Fällen Substitution von Wasserstoff durch Alkyl oder Ersatz der Methylgruppen durch Phenyl) dazu tritt, und hört schon bei γ-Stellung der beiden CO-Gruppen völlig auf.

Um das merkwürdige Resultat der vorliegenden Arbeit völlig sicher zu stellen, ist Hr. cand. Fackelmann auf meine Anregung im hiesigen Institut damit beschäftigt, zu untersuchen, ob die in Frage kommenden Diketone sich in Bezug auf andere Condensationsvorgänge als wahre Diketoverbindungen verhalten.

Experimenteller Theil.

Wie schon in der Einleitung erwähnt, reagirten einige Diketone auch bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von Mercaptan stets nur mit einer Ketogruppe. Dem entsprechend wurden nach den zuerst gemachten Erfahrungen später zur Darstellung der entsprechenden Disulfone für jedes Molekül Diketon nur zwei Moleküle Mercaptan verwendet, während bei den übrigen, welche Tetrasulfone liefern, natürlich vier Moleküle Mercaptan gebraucht werden. Nimmt man auch im letzteren Falle nur zwei Moleküle Mercaptan, so lässt sich doch nie ein Ketodisulfon als Zwischenproduct isoliren, sondern auch in diesem Falle erhält man stets nur Tetrasulfone, während die Hälfte des Diketons unangegriffen bleibt, bezw. bei der Oxydation völlig zerstört wird.

1. α-Diketone.

Diacetyl. Das für diese Versuche gebrauchte Diacetyl wurde aus Methylacetessigester nach dem Verfahren von v. Pechmann[1])

[1]) Diese Berichte 24, 3954.

dargestellt und in leidlich guter Ausbeute erhalten. Wie schon erwähnt, bildet das Diacetyl ein Tetrasulfon, trotzdem hat es sich in diesem Falle zur Gewinnung einer reinen Substanz als praktisch erwiesen, weniger als die berechnete Menge Mercaptan anzuwenden. Man mischt 10 g Diacetyl mit 20 g Aethylmercaptan und leitet trocknes Salzsäuregas ein. Da die Reaction unter starker Erwärmung und Aufsieden des Mercaptans eintritt, ist es rathsam, hierbei sorgfältig mit Eis zu kühlen. Das mit Salzsäure gesättigte Product, das ohne Zweifel

2.2.3.3-Tetrathioäthylbutan (Diacetyldimercaptol),
$CH_3.C(SC_2H_5)_2.C(SC_2H_5)_2.CH_3$,

darstellt, wird zur Entfernung der Salzsäure mit wenig Wasser ausgeschüttelt und unter Kühlung mit überschüssiger, kalt gesättigter Kaliumpermanganatlösung unter Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure oxydirt. Man setzt das Permanganat allmählich unter starkem Schütteln zu. Bleibt die Flüssigkeit schliesslich auch nach dem Umschütteln deutlich roth, so wird bis zur völligen Entfärbung Schwefeldioxyd eingeleitet. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit mehrmals ausgeäthert und die ätherischen Flüssigkeiten vorsichtig verdampft. Es hinterbleibt ein bald erstarrender, ziemlich leicht flüchtiger Rückstand. Derselbe wird auf porösem Thon getrocknet und mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt; er ist, wie die Analysen ergeben:

2.2.3.3-Tetraäthylsulfonbutan (Diacetyltetrasulfon),
$CH_3.C(SO_2C_2H_5)_2.C(SO_2C_2H_5)_2.CH_3$.

Die Verbindung krystallisirt in grossen, salpeterähnlichen Spiessen, die bei 76°[1]) zu einer trüben, bei 81° klar werdenden Flüssigkeit schmelzen. Sie ist leicht löslich in Alkohol und heissem Benzol, löslich in heissem, wenig löslich in kaltem Wasser und unlöslich in Ligroïn.

0.1844 g Sbst.: 0.2175 g CO_2, 0.1025 g H_2O. — 0.1705 g Sbst.: 0.3797 g $BaSO_4$. — 0.2000 g Sbst.: 0.4343 g $BaSO_4$.

$C_{12}H_{26}S_4O_8$. Ber. C 33.8, H 6.1, S 30.0.
Gef. » 32.1, » 6.1, » 30.6, 29.9.

Die Formel des Ketodisulfons, $C_8H_{16}S_2O_5$, würde verlangen: C 37.5, H 6.2, S 25.0 und ist demnach ausgeschlossen.

Acetylpropionyl. Dasselbe wurde analog dem Diacetyl aus Aethylacetessigester, aber in weit besserer Ausbeute erhalten. Condensirt man ebenso wie oben 13 g Acetylpropionyl mit 17 g Aethylmercaptan, so tritt auch hier bald Wasserabscheidung und Trennung

[1]) Sämmtliche Schmelzpunktsangaben sind corrigirt.

in zwei Schichten ein. Das mit Wasser ausgeschüttelte Oel ist jedoch nicht das nach dem vorhergehenden Beispiel erwartete Dimercaptol, sondern

2.2-Dithioäthyl-pentan-3-on (Acetylpropionylmonomercaptol), $CH_3.C(SO_2H_5)_2.CO.CH_2.CH_3$,

und liefert bei der Oxydation genau wie oben:

2.2-Diäthylsulfonpentan-3-on (Acetylpropionyldisulfon), $CH_3.C(SO_2C_2H_5)_2.CO.CH_2.CH_3$,

nur muss das Product, um es krystallisirt zu erhalten, mehrmals mit Aether isolirt und von Neuem oxydirt werden. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in rhombischen, fast quadratisch aussehenden Tafeln vom Schmp. 48–49°, ist wenig löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol. Die Analyse ergab die obige Zusammensetzung.

0.1645 g Sbst.: 0.2410 g CO_2, 0.0943 g H_2O. — 0.1423 g Sbst.: 0.2420 g $BaSO_4$.

$C_9H_{18}O_5S_2$. Ber. C 40.0, H 6.6, S 23.7.
Gef. » 40.0, » 6.4, » 23.4.

Die Formel des erwarteten Tetrasulfons, $C_{13}H_{28}S_4O_8$, hätte erfordert: C 35.4, H 6.3, S 29.1, und ist daher ausgeschlossen. Es hat also im Gegensatz zum Diacetyl hier nur eine der beiden Ketogruppen reagirt.

Acetylisobutyryl liefert in ganz gleicher Weise ein Sulfon, das aus verdünntem Alkohol in weissen Blättchen vom Schmp. 81—82° krystallisirt. Leider war die Ausbeute so schlecht, dass von einer Analyse vorläufig abgesehen werden musste, nach Analogie der anderen Körper liegt aber wohl ohne Zweifel 2.2-Diäthylsulfon-4-methylpentan-3-on (Acetylisobutyryldisulfon), $CH_3.C(SO_2C_2H_5)_2.CO.CH_2(CH_3)_2$, vor.

Benzil. Da das Benzil im Gegensatz zu den beiden vorstehenden Ausgangsproducten einen festen Körper darstellt, musste die Condensation mit Hülfe eines Lösungsmittels vorgenommen werden. 6 g Benzil wurden in 80 ccm Eisessig und 5 ccm Wasser gelöst, mit 6.5 g (4 Mol.) Mercaptan versetzt und die Lösung mit Salzsäuregas gesättigt. Da die Flüssigkeit sich garnicht trübte, also anscheinend keine Condensation eingetreten war, wurde etwas wasserfreies Chlorzink zugefügt und über Nacht stehen gelassen, wodurch der gewünschte Zweck erreicht wurde. Es zeigt sich schon hierin der vermindernde Einfluss der beiden Phenylreste auf die Tendenz der Ketogruppen zur Mercaptolbildung. Das Product wurde in Wasser gegossen und erstarrte krystallinisch, sodass in diesem Falle das

Mercaptol selbst analysirt werden konnte. Dasselbe wurde mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Wie schon nach der Schwierigkeit der Bildung zu erwarten war, hatte nur eine Ketogruppe reagirt und das Product ist:

1.2-Diphenyl-1-dithioäthyl-äthan-2-al (Benzilmonomercaptol), $C_6H_5.C(SC_2H_5)_2.CO.C_6H_5$.

Es krystallisirt in schönen, monoklinen Krystallen, die nach dem Orthopinakoïd tafelförmig sind und bei 59.5—60° schmelzen. Es ist leicht löslich in heissem, wenig löslich in kaltem Alkohol und unlöslich in kaltem Wasser.

0.1815 g Sbst.: 0.4626 g CO_2, 0.1373 g H_2O. — 0.1633 g Sbst.: 0.2465 g $BaSO_4$. — 0.1768 g Sbst.: 0.2621 g $BaSO_4$.

$C_{18}H_{20}S_2O$. Ber. C 68.4, H 6.3, S 20.3.
Gef. » 69.5, » 6.7, » 20.8, 20.4.

Die Formel des Dimercaptols verlangt C 62.5, H 7.1, S 30.3. Der schwierigen Bildung des Körpers entspricht seine leichte Zersetzlichkeit. Es gelang daher nicht, das entsprechende Sulfon zu erhalten, sondern es wurde bei der Oxydation immer nur Benzil zurückerhalten. Bei sehr vorsichtiger Oxydation in Eisessig und unter sorgfältiger Eiskühlung entsteht zwar wahrscheinlich das Sulfon, denn das zurückgewonnene Benzil zeigt in diesem Falle auch nach fünfmaligem Umkrystallisiren noch einen Schwefelgehalt von ca. 5 pCt., doch wurde bisher noch kein Trennungsmittel für die beiden Körper gefunden.

Benzoïn. Obgleich nicht in den Rahmen dieser Arbeit hineingehörend, mögen hier auch die merkwürdigen, mit Benzoïn erhaltenen Ergebnisse kurz erwähnt werden. Löst man 5 g Benzoïn in 150 ccm Eisessig und 5 ccm Wasser, setzt 6.5 g (4 Mol.) Mercaptan zu, sättigt mit Salzsäuregas und lässt nach Zusatz von einigen Stangen Chlorzink über Nacht stehen, so scheiden sich von selbst, vollständiger bei Zusatz von Wasser, Nadeln ab, die mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt werden. Dieselben schmelzen bei 104—105°, sind leicht löslich in heissem Alkohol und haben nach der Analyse die Zusammensetzung $C_{18}H_{20}S_2$.

0.1734 g Sbst.: 0.4621 g CO_2, 0.0945 g H_2O. — 0.2053 g Sbst.: 0.5482 g CO_2, 0.1249 g H_2O. — 0.1816 g Sbst.: 0.2874 g $BaSO_4$. — 0.1853 g Sbst.: 0.2984 g $BaSO_4$.

$C_{18}H_{20}S_2$. Ber. C 72.0, H 6.6, S 21.3.
Gef. » 72.6, 72.8, » 6.2, 6.7, » 21.8, 22.1.

Das normale Mercaptol des Benzoïns, $C_6H_5.CH(OH).C(SC_2H_5)_2.C_6H_5$, würde verlangen C 67.9, H 6.9, S 20.1. Das erhaltene Product ent-

hält also ein Molekül Wasser weniger. Eine solche Verbindung könnte entstanden sein, indem Benzoïn zunächst mit 3 Molekülen Mercaptan reagirt, und das entstandene Product $C_6H_5.CH(SC_2H_5).C(SC_2H_5)_2.C_6H_5$ sofort wieder ein Molekül Mercaptan abgespalten hat. Die Verbindung hätte dann die Formel $C_6H_5.C(SC_2H_5):C(SC_2H_5).C_6H_5$, was aber aus verschiedenen Gründen nicht sehr wahrscheinlich ist. Ausserdem kann aber auch zwischen zwei Molekülen des normalen Mercaptols, $C_6H_5.CH(OH).C(SC_2H_5)_2.C_6H_5$, Austritt von zwei Molekülen Wasser stattgefunden haben. In diesem Falle hätte die Verbindung die Formel

$$C_6H_5.C.C(SC_2H_5)_2.C_6H_5$$
$$C_6H_5.C.C(SC_2H_5)_2.C_6H_5$$

Da die Oxydation keine Aufklärung dieser Frage gestattete, sie lieferte stets nur Benzil, wurden die Versuche vorläufig abgebrochen und sollen später fortgesetzt werden. Die Verbindung möge einstweilen als Anhydrobenzoïnmercaptol bezeichnet werden.

2. β-Diketone.

Acetylaceton. Condensirt man 10 g Acetylaceton mit 25 g Mercaptan in gewohnter Weise durch Einleiten von Salzsäuregas, so findet die Wasserabspaltung schnell statt und das entstehende Oel ist, wie das entsprechende Sulfon beweist:

2.2.4.4-Tetrathioäthylpentan (Acetylacetondimercaptol), $CH_3.C(SC_2H_5)_2.CH_2.C(SC_2H_5)_2.CH_3$.

Unterwirft man dasselbe der, auch hier mehrmals zu wiederholenden, Oxydation mit Kaliumpermanganat, so erhält man ein bald erstarrendes Product, das gut aus heissem Wasser umkrystallisirbar ist. Es ist, wie die Analyse zeigt, das Tetrasulfon, also:

2.2.4.4-Tetraäthylsulfonpentan (Acetylacetontetrasulfon), $CH_3.C(SO_2C_2H_5)_2.CH_2.C(SO_2C_2H_5)_2.CH_3$.

Dasselbe krystallisirt in dicken, rundlichen, reiskornähnlichen Krystallen, die bei 98° sintern, aber erst bei 111° völlig geschmolzen sind. Dieselben sind leicht löslich in Alkohol und heissem, aber wenig löslich in kaltem Wasser.

0.0997 g Sbst.: 0.1295 g CO_2, 0.0586 g H_2O. — 0.1466 g Sbst: 0.3087 g $BaSO_4$.

$C_{13}H_{28}S_4O_8$. Ber. C 35.4, H 6.3, S 29.1.
Gef. » 35.4, » 6.5, » 29.0.

Das Ketodisulfon, $CH_3.C(SO_2C_2H_5)_2.CH_2.CO.CH_3$, hätte verlangt C 40.2, H 6.3, S 23.8.

Methylacetylaceton. Lässt man auf ein Gemisch von 13 g Methylacetylaceton und 32.5 g Mercaptan Salzsäuregas einwirken, so reagirt im Gegensatz zur vorstehenden Verbindung nur eine Ketogruppe und es entsteht:

2-Dithioäthyl-3-methyl-pentan-4-on (Methylacetylacetonmonomercaptol), $CH_3.C(SC_2H_5)_2.CH(CH_3).CO.CH_3$.

Oxydirt man dasselbe wie gewöhnlich, so fällt das Oxydationsproduct in der Regel schon beim Entfärben nach der ersten Oxydation krystallinisch und in guter Ausbeute aus. Es krystallisirt gut aus ziemlich grossen Mengen heissen Wassers und ist nach der Analyse:

2-Diäthylsulfon-3-methyl-pentan-4-on (Methylacetylacetonketodisulfon), $CH_3.C(SO_2C_2H_5)_2.CH(CH_3).CO.CH_3$.

Dasselbe krystallisirt in schneeweissen, rautenförmigen Blättchen vom Schmp. 122—123°, die wenig löslich in kaltem Wasser sind.

0.1564 g Sbst.: 0.2427 g CO_2, 0.1049 g H_2O. — 0.1291 g Sbst.: 0.1993 g CO_2, 0.0871 g H_2O. — 0.1728 g Sbst.: 0.2848 g $BaSO_4$. — 0.1757 g Sbst.: 0.2910 g $BaSO_4$.

$C_{10}H_{20}S_2O_5$. Ber. C 42.3, H 7.1, S 22.5.
Gef. » 42.3, 42.1, » 7.1, 7.5, » 22.7, 22.8.

Die der Formel des Tetrasulfons, $CH_3.C(SO_2C_2H_5)_2.CH(CH_3).C(SO_2C_2H_5)_2.CH_3$, entsprechenden Zahlen wären gewesen: C 37.0, H 6.6, S 28.2.

Benzoylaceton. Auch Benzoylaceton lässt sich ebenso wie Benzil in Eisessiglösung (8 g in 50 ccm) unter Anwendung von Chlorzink mit Mercaptan (13 g) condensiren und liefert, wie zu erwarten war, indem nur die eine der beiden Ketogruppen in Reaction tritt,

1-Phenyl-3-Dithioäthylbutan-1-al (Benzoylacetonmonomercaptol), $C_6H_5.CO.CH_2.C(SC_2H_5)_2.CH_3$.

Dasselbe ist, wie nach den beim Benzil gemachten Erfahrungen zu erwarten war, sehr unbeständig, doch gelang es hier bei sehr sorgfältiger Eiskühlung und, wenn man die Oxydation sehr langsam und ohne Zusatz von Schwefelsäure ausführt, das entsprechende Ketodisulfon zu erhalten. Sobald jedoch Erwärmung eintritt, entsteht je nach der Heftigkeit der Reaction entweder Benzoylaceton zurück oder Benzoësäure. Das

1-Phenyl-3-Diäthylsulfonbutan-1-al (Benzoylacetonketodisulfon), $C_6H_5.CO.CH_2.C(SO_2C_2H_5)_2.CH_3$,

wird, wie gewöhnlich durch Ausschütteln mit Aether isolirt und nach dem Erstarren aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Es bildet farblose Blättchen vom Schmp. 109—111°, die in Alkohol leicht, in Wasser schwer löslich sind.

0.1040 g Sbst.: 0.1545 g $BaSO_4$.

$C_{14}H_{30}S_2O_5$. Ber. S 19.3. Gef. S 20.4.

Zu weiteren Analysen reichte hier leider die bisher gewonnene Substanz nicht aus, doch ist sowohl nach der einen Schwefelbestimmung (das Tetrasulfon verlangt 25.5 pCt. Schwefel), als auch nach allen bisher beobachteten Analogien, kaum ein Zweifel an der Richtigkeit der Formel.

3. γ-Diketone.

Acetonylaceton. Acetonylaceton (5 g) condensirt sich leicht mit 4 Mol. Mercaptan (12.5 g) zu

2.2.5.5-Tetrathioäthylhexan (Acetonylacetondimercaptol), $CH_3.C(SC_2H_5)_2.CH_2.CH_2.C(SC_2H_5)_2.CH_3$,

und dieses liefert bei zweimaliger Oxydation in ziemlich guter Ausbeute

2.2.5.5-Tetraäthylsulfonhexan (Acetonylacetontetrasulfon), $CH_3.C(SO_2C_2H_5)_2.CH_2.CH_2.C(SO_2C_2H_5)_2.CH_3$.

Dasselbe krystallisirt aus Eisessig in irisirenden Blättchen, die bei 200—201° schmelzen und ziemlich leicht löslich in heissem Eisessig, aber nur wenig löslich in heissem Alkohol und sehr wenig löslich in Wasser sind.

0.1638 g Sbst.: 0.2257 g CO_2, 0.0982 g H_2O. — 0.1567 g Sbst.: 0.3195 g $BaSO_4$. — 0.1827 g Sbst.: 0.3739 g $BaSO_4$.

$C_{14}H_{30}S_4O_8$. Ber. C 37.0, H 6.6, S 28.2.
Gef. » 37.5, » 6.7, » 28.0, 28.2.

Das entsprechende Ketodisulfon hätte ergeben müssen: C 42.3, H 7.1, S 22.5.

Dimethylacetonylaceton. Das Ausgangsmaterial, das Methyl-2-heptandion-3.6 von Tiemann und Semmler[1]) wurde nach den Angaben dieser beiden Forscher aus β-Tanacetketosäure durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung gewonnen. Dasselbe (3.5 g) condensirt sich leicht in gewohnter Weise mit 4 Mol. Mercaptan (6.5 g) und liefert

2.Methyl-3.3.6.6-tetrathioäthylheptan (Dimethylacetonylacetondimercaptol),

$(CH_3)_2CH.C(SC_2H_5)_2.CH_2.CH_2.C(SC_2H_5)_2.CH_3$,

und dieses bei zweimaliger Oxydation in guter Ausbeute

2.Methyl-3.3.6.6-tetraäthylsulfonheptan (Dimethylacetonylacetontetrasulfon),

$(CH_3)_2CH.C(SO_2C_2H_5)_2.CH_2.CH_2.C(SO_2C_2H_5)_2.CH_3$,

welches beim Entfärben sofort flockig-krystallinisch ausfällt. Dasselbe fällt aus heissem Alkohol als krystallinisches Pulver aus,

[1]) Diese Berichte 30, 433. Es sei mir gestattet, Hrn. Prof. Dr. Semmler, der mir das Ausgangsmaterial in liebenswürdigster Weise zur Verfügung stellte, auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

schmilzt bei 129—131° und ist wenig löslich in kaltem Wasser, aber ziemlich leicht löslich in Alkohol.

0.1575 g Sbst.: 0.2200 g CO_2, 0.1073 g H_2O. — 0.1123 g Sbst.: 0.2352 g $BaSO_4$. — 0.1492 g Sbst.: 0.2907 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_{34}S_4O_5$. Ber. C 39.8, H 7.0, S 26.6.
Gef. » 38.1, » 7.6, » 26.4, 26.8.

Die Formel des Ketodisulfons, $(CH_3)_2CH.CO.CH_2.CH_2.C(SO_2C_2H_5)_2.CH_3$, hätte verlangt C 46.1, H 7.7, S 20.5.

Zum Schluss will ich noch erwähnen, dass die Versuche, aus den Ketodisulfonen Derivate darzustellen, welche durch Condensation an der noch intacten Kohlenoxyd-Gruppe entstanden waren, folgendermaassen ausgeführt wurden. Das betreffende Ketodisulfon wurde in der geeigneten Menge warmen Alkohols gelöst und mit den äquivalenten Mengen von entweder: salzsaurem Hydroxylamin und Alkali, oder salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat, oder essigsaurem Phenylhydrazin, gelöst in möglichst wenig Wasser, versetzt und zwei Tage stehen gelassen. Die Versuche verliefen durchweg negativ, indem stets das unveränderte Ketodisulfon wiedererhalten wurde, und zeigen, dass die freie Ketogruppe unter der Wirkung der in der Einleitung ausgeführten Beeinflussungen nicht nur die Fähigkeit, mit Mercaptan zu reagiren, sondern überhaupt ihre charakteristischen Eigenschaften eingebüsst hat. Bei den unsymmetrischen Ketodisulfonen konnte es zunächst scheinen, als ob für dieselben zwei Formeln möglich wären, z. B. für das von Acetylpropionyl abgeleitete:

I. $CH_3.CH_2.C(SO_2C_2H_5)_2.CO.CH_3$ und
II. $CH_3.CH_2.CO.C(SO_2C_2H_5)_2.CH_3$.

Da jedoch, wie vorstehend ausgeführt wurde, die Verminderung der Reactionsfähigkeit einer Ketogruppe deutlich immer dann eintritt, wenn zu der Nähe einer zweiten Ketogruppe Substitution eines Wasserstoffs durch Alkyl kommt, so ist es klar, dass diejenige Ketogruppe ihre Reactionsfähigkeit einbüsst, welche der Substitutionsstelle am nächsten steht, sodass die Formel II und die dieser entsprechenden der anderen Ketodisulfone zweifellos die richtigen sind.

489. Heinrich Walbaum: Zur Kenntniss des Nerolöles.

(Eingegangen am 7. August.)

Gegenüber der Mittheilung von E. und H. Erdmann in diesen Berichten 33, 2061, stelle ich nochmals (vergl. meine Entgegnung in diesen Berichten 32, 1512) fest, dass die ersten wissenschaftlichen Veröffentlichungen, welche über das Vorkommen von Anthranilsäure-Methylester im Neroli-Oele erschienen sind, meine Mittheilung in dem Berichte der Firma Schimmel & Co. vom 1. April 1899 und meine Abhandlung im Journal für praktische Chemie 59, 350 (ausgegeben Ende April 1899) waren.

Auf Grund dieser Untersuchung wird schon seit dem Jahre 1895 von obiger Firma der synthetische Anthranilsäure-Methylester zur Darstellung von künstlichem Orangenblüthenöl verwendet und in den Handel gebracht[1]).

Die Patentanmeldung von E. und H. Erdmann, E. 5958, vom 28. Mai 1899, welche keine analytischen Belege für die darin gemachten Angaben enthält, ist erst am 5. Juli 1900 veröffentlicht worden. Die wissenschaftliche Abhandlung von E. und H. Erdmann über diesen Gegenstand in diesen Berichten 32, 1213 erschien am 15. Mai 1899.

Ich überlasse es den Fachgenossen, zu entscheiden, ob die HHrn. Erdmann bei diesem Thatbestande zu ihrem Angriff auf meine Priorität (vergl. Anmerkung 3, diese Berichte 32, 1215) berechtigt waren.

Leipzig, den 29. October 1900.

[1]) Journ. für prakt. Chem. 59, 350.

Anmerkung: Was den ersten Nachweis von Furfurol im Nelkenöl anbetrifft, so verweise ich auf den Bericht von Schimmel & Co., October 1896, S. 57, wo bereits eine genaue Kennzeichnung des aus Nelkenöl gewonnenen Furfurols gegeben wird. Sdp. 162°. Schmelzpunkt des Furfurol-Phenylhydrazons 96°. Farbenreactionen mit Anilin und *p*-Toluidin.

490. Walther Borsche: Ueber die Zusammensetzung der isopurpursauren Salze.

(Aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.)

(Eingegangen am 19. October.)

Hr. R. Stelzner hatte die Liebenswürdigkeit, mich auf einen Druckfehler in meiner Abhandlung über: »Die Constitution der Metapurpursäure« (diese Berichte 33, 2718) aufmerksam zu machen, der leicht zu einem Missverständniss Anlass geben könnte. Er ist durch Fortfallen einer 2 in der Formel S. 2720, zweite Zeile von oben, entstanden; diese soll, in Uebereinstimmung mit dem Vorhergehenden, lauten: $(CN)_2(NO_2)_2(OH)C_6.(NH.OH)$.

Zugleich wies Hr. Stelzner darauf hin, dass in den Isopurpuraten ein Atom Sauerstoff mehr, als man bisher angenommen hat, enthalten sein müsste, falls die von mir befürwortete Formulirung der Isopurpursäure zuträfe. Es ist daher vielleicht angebracht, im Anschluss an obige Berichtigung auseinander zu setzen, was mich zu der erwähnten Formulirung veranlasste; ich habe seiner Zeit vermieden, näher darauf einzugehen, um nicht den theoretischen Theil meiner kurzen Mittheilung unnöthig auszudehnen.

Hlasiwetz allein giebt die bei der analytischen Untersuchung der Isopurpurate gefundenen Werthe im Einzelnen an[1]). In dem Referat über die Arbeit von Baeyer, die sich mit den fraglichen Verbindungen beschäftigt, ist nur die von ihm aus den beobachteten Werthen berechnete Formel ($C_8H_3N_5O_5$) mitgetheilt[2]). Nietzki und Petri schliesslich bemerken, »dass die von Hlasiwetz aufgestellte Formel der isopurpursauren Salze auch von Hrn. Hagenbach bestätigt wurde[3]).« Hlasiwetz fand die Zusammensetzung des Kaliumisopurpurates entsprechend dem Atomverhältniss: $C_8H_4N_5O_6K$:

$C_8H_4N_5O_6K$.	Ber.	C 31.44,	H 1.32,	N 22.99,	K 12.82,	O 31.44.
[$C_8H_2N_5O_6K$.	»	31.65,	0.66,	23.14,	12.90,	31.65.]
	Gef.	» 31.69,	» 1.49.	» 22.65,	» 13.02[1]).	

Theorie und Experiment stimmen also bei ihm sehr gut überein. Nun ist aber, wie auch Nietzki und Petri (diese Berichte 33, 1790) bemerken, nicht wahrscheinlich, dass bei der Analyse derartig hoch nitrirter Verbindungen der beobachtete Wasserstoffgehalt so genau mit dem berechneten übereinstimmen sollte. Vielmehr wird man annehmen müssen, dass die dafür gefundenen Zahlen erheblich zu hoch sind und dass das Kaliumisopurpurat in Wirklichkeit weniger Wasserstoff enthält. Es geht aus obiger Zusammenstellung hervor, dass

[1]) Ann. d. Chem. 110, 292.
[2]) Jahresbericht 1859, 458.
[3]) Diese Berichte 33, 1789.

die aus der Formel $C_8H_2N_5O_5K$ für die übrigen Elemente berechneten Werthe mit den gefundenen ebenfalls befriedigend übereinstimmen; sie würde meiner Ansicht nach den Vorzug vor der um 2 Atome Wasserstoff reicheren verdienen.

Man hat angenommen, dass in den Isopurpuraten 1 Mol. Krystallwasser enthalten sei, und sie

$$C_8H_2N_5O_5Me + H_2O$$

geschrieben. Indessen scheint mir diese Ansicht durch das bisher vorliegende experimentelle Material nicht hinreichend begründet. Hlasiwetz giebt nur für das krystallisirte Calciumisopurpurat einen Gehalt von 3 aq an ($[C_8H_4N_5O_6]_2Ca + 3H_2O$), der von ihm auch analytisch nachgewiesen werden konnte.

491. G. Giemsa: Ueber einige Verbindungen des Glucuronsäurelactons.

[Aus der chemischen Abtheilung des physiologischen Instituts zu Berlin.]

(Eingegangen am 13. August.)

Das Glucuronsäurelacton besitzt die Fähigkeit, mit Hydroxylamin, Semicarbazid, Phenylhydrazin, Benzylphenylhydrazin, Bromphenylhydrazin gut krystallisirende Verbindungen einzugehen.

Bei der Darstellung des Oxims sowie des Semicarbazons geht man vortheilhaft von dem Hydroxylamin-, bezw. Semicarbazid-Chlorhydrat aus, indem man aus diesen in absolutem Alkohol gelösten Salzen durch Hinzufügen der berechneten Menge Natrium (in 3-proc. äthylalkoholischer Lösung) die Basen frei macht, dieselben vom Chlornatrium abfiltrirt und bei 100° mit der berechneten Menge (1 Mol. : 1 Mol.) des gelösten Glucuronsäurelactons in Reaction treten lässt. Zur Herstellung der drei genannten Hydrazinverbindungen kann man sich des käuflichen Phenylhydrazins, Benzylphenylhydrazins sowie Bromphenylhydrazins bedienen. Man löst das betreffende Hydrazin in wenig absolutem Alkohol und erwärmt es je nach Bedarf schwach oder stark mit der berechneten Menge des gelösten Lactons. Da es bei der Herstellung sämmtlicher Verbindungen darauf ankommt, eine möglichst wasserfreie Lösung des Glucuronsäurelactons zu erzielen, so löst man dasselbe erst als feines Pulver in möglichst wenig heissem Wasser und fügt allmählich unter Umschütteln siedenden Alkohol hinzu, indem man weiter erwärmt.

Sämmtliche Verbindungen reduciren in der Wärme die Fehling'sche Lösung.

Die

Hydroxylaminverbindung

scheidet sich nach 10 Minuten langem Kochen des Reactionsgemisches unter dem Rückflusskühler und nachherigem längerem Stehen als farbloser reichlicher Krystallbrei ab. Aus heissem Alkohol umkrystallisirt, bildet sie Drusen von grossen, bis 2 cm langen, wasserhellen Krystallen. Ausbeute 82 pCt. der theoretisch berechneten Menge. Schmp. 149° unter Zersetzung. Die Substanz ist in Alkohol und Aether wenig löslich. Löslichkeit in Wasser = 21.2 pCt. Die Analyse der gereinigten Substanz ergab die Werthe:

$C_6H_9O_6N$. Ber. C 38.08, H 4.81, N 7.36.
Gef. » 37.60, » 4.71, » 7.32.

Die Lösung des Oxims reagirt neutral, nimmt in der Wärme 1 Mol. Kalilauge auf, ohne alkalisch zu werden, liefert indessen weder hiermit noch mit Natrium, Baryum, Calcium, Kupfer, Zink oder Cadmium krystallisirende Salze.

Die specifische Drehung war folgende:

freie Verbindung . . . . $(\alpha)_D = + 14.40°$,
Kaliumsalz . . . . . $(\alpha)_D = + 11.73°$.

Ausgeführt wurden diese, sowie die noch folgenden Bestimmungen im 2.2-Decimeterrohr des Wild'schen Halbschattenapparates.

Die

Semicarbazidverbindung

fängt schon an, sich während des Kochens des Reactionsgemisches auszuscheiden und fällt beim Abkühlen desselben fast quantitativ aus. Aus heissem Wasser umkrystallisirt, stellt der Körper reine, weisse, seidenartig glänzende, bis $^1/_2$ cm lange Nadeln dar. Ausbeute 91 pCt. der theoretisch berechneten Menge. Schmelzpunkt der gereinigten Substanz 188° unter Zersetzung. Sie löste sich in Alkohol und Aether wenig. Löslichkeit in Wasser von Zimmertemperatur = 0.57 pCt. Die Analyse ergab die Werthe:

$C_7O_6H_{11}N_3$. Ber. C 36.00, H 5.1, N 18.46.
Gef. » 36.00, » 4.7, » 18.00.

Die Lösung des Semicarbazons reagirt neutral. Ein Molekül desselben vereinigt sich mit 1 Mol. Kali zu einem neutralen Salze, das jedoch ebenso wie das des Natrium, Baryum, Calcium, Kupfer, Zink oder Cadmium nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte. Die specifische Drehung des Kaliumsalzes war

$(\alpha)_D = - 20.83°$.

Die

Benzylphenylhydrazinverbindung

krystallisirt beim Abkühlen des Reactionsgemisches, nachdem dasselbe vorher 10 Minuten lang auf 80° erwärmt worden war, noch besser aber, wenn das Gemisch, sobald sich beim Abkühlen die ersten Krystalle bilden — unter lebhaftem Reiben mit einem Glas-

stabe an den Gefässwandungen — mit der 10 — 20-fachen Menge kalten Wassers portionsweise versetzt wird. Aus heissem, 90-proc. Alkohol umkrystallisirt, bildet sie bis 1 cm lange, schneeweisse, seidenglänzende Nadeln. Ausbeute 72 pCt. Schmp. 141° unter Zersetzung. Die Substanz löst sich wenig in kaltem, leicht in heissem Alkohol. Löslichkeit in Wasser = 0.1 pCt. Die Analyse ergab die Werthe:

$C_{13}H_{20}O_5N_2$. Ber. C 63.40, H 5.72, N 8.02.
Gef. » 64.00, » 5.61, » 7.86.

Neben anderen krystallisirbaren Salzen liefert die Verbindung ein farbloses, aus büschelförmig gruppirten Nadeln bestehendes, linksdrehendes Kaliumsalz vom Schmp. 176—178°.

Ber. K 9.46. Gef. K 9.50.

Die specifische Drehung des Kaliumsalzes

$$(\alpha)_D = -20.29°.$$

Die

Bromphenylhydrazinverbindung

scheidet sich, aus heissem Alkohol umkrystallisirt, in Drusen ab, bestehend aus farblosen, derben, langgestreckten, quadratischen Tafeln, welche das Licht ausserordentlich stark brechen und bei 142° unter Zersetzung schmelzen. Ausbeute 68 pCt. In kaltem Wasser unlöslich, wenig löslich in Aether, leichter in Alkohol. Die Verbrennung ergab die Werthe:

$C_{12}H_{13}O_5BrN_2$. Ber. C 42.04, H 4.13, N 8.06.
Gef. » 41.70, » 3.76, » 8.11.

Auch die Bromphenylhydrazin-Verbindung giebt gut krystallisirende Salze. Das Kaliumsalz bildet, aus heissem, absolutem Alkohol umkrystallisirt, schöne, farblose Nadeln, wenig löslich in Wasser und Alkohol, noch weniger in Aether, rechtsdrehend.

Ber. K 9.72. Gef. K 9.61.

Die

Phenylhydrazinverbindung

bildet, aus heissem, absolutem Alkohol umkrystallisirt, schwach gelb gefärbte Nadeln vom Schmp. 160°. Sie ist unlöslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol oder Aether, besser löslich in einem Gemisch aus gleichen Theilen Alkohol und Wasser. Die Analyse ergab die Werthe:

$C_{12}H_{14}O_5N_2$. Ber. C 54.4, H 5.02, N 10.71.
Gef. » 54.1, » 5.26, » 10.51.

Eine ausführliche Mittheilung erscheint demnächst in der Zeitschrift für physiologische Chemie.

492. O. Brunck: Die quantitative Bestimmung des Ozons.

(Eingegangen am 19. October.)

Vor einiger Zeit[1]) veröffentlichte ich unter diesem Titel in den »Berichten« eine Arbeit, welche sich mit der Einwirkung des Ozons auf Jodkalium beschäftigte. Ich zeigte, dass man bei der jodometrischen Bestimmung des Ozons wesentlich verschiedene Resultate erhält, je nachdem man dieses Gas durch eine neutrale oder durch eine angesäuerte Jodkaliumlösung zersetzt. Im Ferienhefte dieser Berichte unterzieht Hr. Ladenburg[2]) meine Abhandlung einer Kritik, die mich zu einer Erwiderung nöthigt.

Hr. Ladenburg sagt: »Da man schon seit Schönbein weiss, dass Ozon aus neutralen Jodkaliumlösungen freies Alkali erzeugt, so sollte man glauben, dass ein Chemiker nicht ernstlich daran denken könne, Jod in einer solchen Lösung durch thioschwefelsaures Natrium zu bestimmen.«

Diesen Satz unterschreibe ich wörtlich. Weder mir ist es jemals eingefallen, das Jod in der alkalischen Flüssigkeit zu titriren, noch habe ich an die Möglichkeit einer derartigen Ozonbestimmung durch einen Anderen gedacht, geschweige denn dieselbe in den Rahmen meiner Untersuchungen gezogen. Im Gegentheil, ich hielt das Ansäuern vor dem Titriren für etwas so Selbstverständliches, dass ich diese Operation bei der Beschreibung meiner Versuche garnicht besonders erwähnte. Dass ich dieselbe aber stillschweigend vorausgesetzt habe, geht aus verschiedenen Stellen meiner Abhandlung hervor, wo ausdrücklich gesagt ist, dass stets in saurer Lösung titrirt wurde. So findet sich auf S. 1833 der Passus: » . . . . da auch bei Anwendung einer neutralen Jodkaliumlösung vor[3]) der Titration angesäuert werden muss, behufs Zersetzung des gebildeten Jodats.« Ferner heisst es auf S. 1837: »Danach musste vermuthet werden, dass aus einer neutralen Jodkaliumlösung beim nachherigen Ansäuern nicht die dem zersetzten Ozon äquivalente Menge Jod ausgeschieden werde.«

Weiter sagt Hr. Ladenburg: »Jedenfalls hat schon Schöne vor 21 Jahren Ozon durch eine mit Schwefelsäure versetzte Jodkaliumlösung titrirt, wenn er auch aus besonderen, durch den Versuch bedingten Gründen, die Säure erst nach der Einwirkung auf das Ozon zusetzte, was aber, wenn überhaupt, höchstens einen kleinen Fehler veranlasste.«

---

[1]) Diese Berichte 33, 1832. [2]) Diese Berichte 33, 2282.

[3]) In Folge eines Druckfehlers steht im Originale »zu«.

Ja, das war ja eben der Zweck meiner Arbeit, zu zeigen, dass es durchaus nicht gleichgültig ist, ob man vor oder nach dem Einleiten des Ozons ansäuert, mit anderen Worten: ob man das Ozon durch verdünnte Jodwasserstoffsäure zersetzt, mit welcher es glatt reagirt, oder ob man dazu eine neutrale Jodkaliumlösung verwendet, in welcher eine ganze Anzahl von Reactionen neben einander vorgeht, deren quantitativer Verlauf sich nicht verfolgen lässt, jedenfalls aber ein sehr verschiedener ist je nach den gewählten Versuchsbedingungen. Das Resultat meiner Versuche, dass man im letzteren Falle bedeutend weniger Ozon findet als im ersteren, hat mich selbst überrascht, nachdem auch ich früher der Ansicht war, es sei ziemlich belanglos, wann die Säure zugesetzt wird. Indess glaube ich für diese auffallende Thatsache eine plausibele Erklärung gegeben zu haben.

Ferner macht mir Hr. Ladenburg den Vorwurf, dass ich keinen Beweis für die Richtigkeit der von mir empfohlenen Methode gebracht habe, da ich keinerlei Controlle für den Ozongehalt des von mir verwandten Gases gehabt habe.

Auf diese Schwierigkeit habe ich selbst hingewiesen und betont, dass meine Untersuchung sich in Folge dessen darauf beschränken müsse, in beiden Fällen nach möglichen Fehlerquellen zu fahnden. Schliesslich habe ich dann diejenige Methode empfohlen, bei der ich solche Fehlerquellen — im Gegensatze zu der anderen — nicht finden konnte. Hr. Ladenburg controllirt die Richtigkeit der jodometrischen Methode, indem er die Dichte des Gasgemisches bestimmt und daraus den Procentgehalt an Ozon berechnet, erhält dabei aber eine Differenz von nahezu 5 pCt., woraus hervorgeht, dass die Controlle auch nur eine annähernde ist. Ob dieselbe eine genauere wird bei der Untersuchung ozonarmer Gase, möchte ich bezweifeln. Bei den mir zu Gebote stehenden Mitteln war ich überhaupt nur in der Lage, ozonhaltiges Gas von verhältnissmässig geringer Concentration zu untersuchen.

Was die Frage nach dem Molekulargewichte des Ozons betrifft, so bezog sich meine Bemerkung, dasselbe sei trotz der Versuche Ladenburg's noch nicht als gleich 48 erwiesen, nur auf die Beweisführung Hrn. Ladenburg's. Denn meines Erachtens wurden die Einwände von Städel[1]) und Gröger[2]) gegen dieselbe durch die kurz darauf in den Berichten gebrachte Entgegnung[3]) keineswegs entkräftet. Im Uebrigen lag mir nichts ferner, als den Werth der Versuche Hrn. Ladenburg's durch diese Bemerkung herabzusetzen. Derselbe hat das unbestreitbare grosse Verdienst, das Ozon in so

[1]) Diese Berichte 31, 3143. [2]) Diese Berichte 31, 3174.
[3]) Diese Berichte 32, 221.

hoch concentrirter Form dargestellt zu haben, wie kein anderer Forscher vor ihm. In Folge dessen kommt auch der mit diesem Gase ausgeführten Dichtebestimmung eine sehr grosse Bedeutung zu. Aber auf sie allein auch muss sich die Berechnung des Molekulargewichtes vorläufig stützen. Wenn auch die direct bestimmte Dichte des Gases von 1.3698 mit sehr grosser Wahrscheinlichkeit für die Molekulargrösse 48 spricht, wenn ich auch die persönliche Ueberzeugung habe, dass, falls es gelingen sollte, das Ozon einmal in völlig reinem Zustande herzustellen, die damit anzustellenden Versuche diese Zahl bestätigen werden, wenn ich selbst keinen Anstand genommen habe, dieselbe meinen eigenen Versuchen zu Grunde zu legen, so glaube ich doch nicht, dass wir jetzt schon die Frage nach dem Molekulargewichte des Ozons als völlig abgeschlossen betrachten dürfen.

Freiberg i. S., Chem. Laboratorium der Kgl. Bergakademie, 17. October 1900.

---

493. E. Erlenmeyer jun.: Ueber die partielle Verwandlung der Phenyloxyacrylsäure in Phenylbrenztraubensäure.

(Eingegangen am 13. August.)

Die Constitution der »Phenyloxyacrylsäure«:

$$C_6H_5.CH-CH.COOH,$$
$$\quad\quad\quad

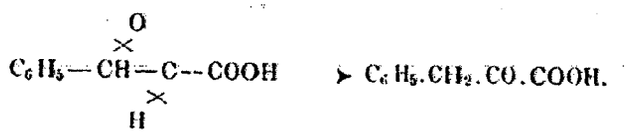
kannte »Phenyloxyacrylsäure« theilweise durch heisse, concentrirte Salzsäure in die isomere Phenylbrenztraubensäure überführen.

In heisse, concentrirte Salzsäure wird in kleinen Portionen phenyloxyacrylsaures Natrium eingetragen, wobei sich starke Kohlensäureentwickelung und gleichzeitig der Geruch nach Phenylacetaldehyd bemerkbar macht. Nach dem Erkalten wird die salzsaure Lösung mit Aether extrahirt. Der ätherische Auszug zeigt in schönster Weise die für die Phenylbrenztraubensäure charakteristische Eisenchloridreaction, die wie folgt ausgeführt wird.

Man giebt zu einer geringen Menge des Aetherauszugs in einem Reagensrohr eine verdünnte Eisenchloridlösung. An der Berührungsstelle beider Schichten bildet sich sofort ein intensiv grüner Ring. Beim Schütteln färbt sich die ganze Eisenchloridlösung dunkelgrün. Nach längerem Stehen verschwindet jedoch die grüne Färbung, einer gelben Platz machend, kann dann aber durch erneutes Schütteln des Oefteren wieder hervorgebracht werden. Das Verschwinden der Grünfärbung ist für die Phenylbrenztraubensäure charakteristisch und ist offenbar durch einen Oxydationsprocess bedingt.

Zum weiteren Nachweis der Phenylbrenztraubensäure wurde die ätherische Lösung mit Sodalösung geschüttelt, bis sie mit Eisenchlorid nicht mehr grün gefärbt wurde. Die Sodalösung, bis zur schwach alkalischen Reaction mit Salzsäure versetzt, lieferte mit salzsaurem Phenylhydrazin in der bekannten Weise ein Hydrazon, welches, abfiltrirt, getrocknet und aus Benzol krystallisirt, den Zersetzungspunkt 160—161° zeigte und sich dadurch, wie durch sein übriges Verhalten mit dem früher beschriebenen Hydrazon der Phenylbrenztraubensäure identisch erwies.

Den Vorgang der Bildung der Phenylbrenztraubensäure aus der Phenylglycidsäure glaube ich als eine intramolekulare Reaction auffassen zu müssen:



494. Richard Jos. Meyer und E. Marckwald: Zur Trennung der Ceriterden aus Monazitsand.

(Eingegangen am 21. October.)

Die Methoden für die Trennung der Ceriterden haben, seitdem im Monazitsande eine neue Quelle von ungeahnter Ergiebigkeit für die Gewinnung des Ausgangsmateriales erschlossen wurde, eine bemerkenswerthe Vervollkommnung erfahren, sodass heute die völlige Reindarstellung von Cer, Didym und Lanthan keine aussergewöhnlichen Schwierigkeiten mehr bietet. Immerhin erfordern aber die mannigfachen Operationen, die vom Rohproduct zur reinen Erde führen, eine absolut genaue Befolgung zahlreicher Vorschriften, die sich in der Literatur an den verschiedensten Stellen verstreut finden. Diese Vorschriften leiden zum Theil an einer gewissen Unbestimmtheit der Angaben, welche in vielen Fällen für den Nacharbeitenden eine Quelle des Misslingens sein kann und ihn zu eigenem gründlichem Studium der betreffenden Methoden nöthigt. Es scheint uns daher nicht ohne Nutzen zu sein, wenn wir in Folgendem einen Gang für die Verarbeitung eines Erdgemisches aus Monazitsand geben, wie er sich uns nach persönlichen Erfahrungen am zweckmässigsten gestaltet hat. Wir gehen dabei auf eine Kritik der älteren Trennungsverfahren nur gelegentlich ein, da dieselben in den letzten Jahren zum grösseren Theil durch Methoden ersetzt worden sind, die bei grösserer Schärfe schneller zum Ziele führen. Bei der Besprechung dieser Methoden und ihrer Zusammenfügung zu einem analytischen Gange legen wir besonderen Werth auf eine genaue Angabe der Mengen der zu verwendenden Reagentien sowie auf die Feststellung der erzielten Ausbeuten, und fügen einzelne neue Beobachtungen bei, die geeignet sind, die geltenden Verfahren in einigen Punkten zu vereinfachen. Es muss schliesslich noch bemerkt werden, dass wir auf das Studium der Trennung der Didymcomponenten vorläufig verzichtet haben, hauptsächlich aus dem Grunde, weil die HH. Otto N. Witt und Walter Theel jüngst die Mittheilung gemacht haben, dass sie mit der Combinirung der von ihnen aufgefundenen ausgezeichneten Cer-Trennungsmethode [1]) mit dem von Schéele [2]) empfohlenen Verfahren zur Trennung von Praseodidym und Neodidym seit längerer Zeit beschäftigt sind.

Das Ausgangsmaterial. Das Ausgangsmaterial bildete ein Präparat, welches unter der Bezeichnung: »Cerium oxalicum oxydul. pur.« von der Firma E. Merck in Darmstadt bezogen wurde [3]).

[1]) Diese Berichte 33, 1315. [2]) Diese Berichte 32, 409; Zeitschr. für anorgan. Chem. 17, 310; 18, 352.

[3]) Das Präparat wird zum Preise von M. 3.30 pro Kilogramm abgegeben.

Es ist dies ein krystallinisches, ganz schwach rosa gefärbtes Pulver, welches den Rückstand von der Verarbeitung des Monazitsandes auf Thorium bildet und dem entsprechend von Thorium frei ist. Das Präparat enthält im lufttrocknen Zustande fast genau 25 pCt. Wasser [1]). Nimmt man als das Durchschnittsatomgewicht für Cer, Didym und Lanthan die Zahl 140 an, so entspricht dieser Wassergehalt fast genau 10 Mol. Wasser, dem normalen Krystallwassergehalt der Oxalate der Ceriterden [2]). Bezüglich des Gehaltes an seltenen Erden ergiebt sich auf Grund der weiter unten mitgetheilten Ergebnisse der Trennung ungefähr Folgendes:

Ceroxalat = 32.5 pCt.; Didymoxalat = 21.5 pCt.;
Lanthanoxalat = 14 pCt. [3]).

Mit Hinzurechnung der 25 pCt. Wasser ergeben diese Zahlen einen Rest von 7 pCt., der sich zum Theil aus den unvermeidlichen Verlusten erklärt, die der lange Weg der Trennung mit sich bringt, und zwar dürften diese Verluste in erster Linie das Didym, in zweiter das Cer treffen, sodass die angegebenen Zahlen für diese beiden Erden jedenfalls um einige Procente zu niedrig sind. Ausserdem enthält das Präparat geringe Mengen Yttererden, die zwar abgeschieden, aber nicht in reiner Form isolirt wurden.

Ueberführung der Oxalate in lösliche Nitrate. Glüht man die Oxalate, wie es gewöhnlich geschieht, an der Luft, so erhält man ein braun gefärbtes Oxydgemisch, welches das Cer als Dioxyd enthält und seine Farbe der Anwesenheit von Praseodidymsuperoxyd verdankt. Die Löslichkeit dieser geglühten Oxyde in Salpetersäure ist bekanntlich von dem Gehalt derselben an Cer abhängig, ausserdem aber auch von ihrer mechanischen Beschaffenheit und der Gegenwart fremder Verunreinigungen, sodass die Erzielung einer völligen Lösung in vielen Fällen unüberwindlichen Schwierigkeiten begegnet. Trotzdem haben sowohl Auer von Welsbach [4]) als auch Schottländer [5]) diesen Weg beschritten, um das Cer von vorneherein in den vierwerthigen Zustand überzuführen, wie es die von ihnen ein-

[1]) Die Wasserbestimmung muss in diesen Oxalaten durch Verbrennung mit Kupferoxyd auf directem Wege geschehen; beim Trocknen im Luftbade geht bei 100—120° nur etwa der dritte Theil des Wassers fort, bei höheren Temperaturen verflüchtigt sich zugleich Oxalsäure.

[2]) Vergl. Friedrich P. Power und Frank Shedden. Journ. Soc. Chem. Ind. 19. 636; Chem. Centralbl. 1900. II, 621.

[3]) Nach diesen analytischen Ergebnissen darf man jedenfalls sagen, dass die Handelsbezeichnung »Cerium oxalic. purum« der Zusammensetzung des Präparates in keiner Weise entspricht; es wäre zu wünschen, dass solche irreführenden Bezeichnungen aus den Handelscatalogen verschwänden.

[4]) Monatsh. für Chem. 5 (1884), 508.

[5]) Diese Berichte 25, 378.

geführte Abscheidung des Cers als Ceriammoniumnitrat erfordert. Man kann jedoch dieses Ziel auf nassem Wege ebenso gut erreichen und damit die erwähnte Schwierigkeit vollständig umgehen. Wenn man nämlich das Oxalatgemisch mit Kalilauge unter Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd kocht, so wird die Oxalsäure vollständig entfernt und die Erden bilden einen gelben, krystallinischen Niederschlag, der das Cer in der Form eines Gemisches von Cerihydroxyd mit höheren Oxyden (CeO_3?) enthält. Derselbe lässt sich leicht absaugen und auswaschen, wird bei 120° getrocknet und löst sich dann mit grosser Leichtigkeit in concentrirter Salpetersäure zu einer tief dunkelrothen Flüssigkeit. Hierbei muss bemerkt werden, dass ein längeres Trocknen bei 120° durchaus nothwendig ist, um die Superoxyde des Cers zu zerstören, weil diese sich in Säure wie Wasserstoffsuperoxyd verhalten, d. h. beim späteren Auflösen der Oxyde in Salpetersäure vollständige Reduction der Ceri-Lösung bewirken würden. Diese Methode ist im Princip nicht originell, sie gründet sich vielmehr auf die bekannte empfindliche Cerreaction mit Wasserstoffsuperoxyd[1]), auch ist sie verwandt mit dem von Mengel[2]) vorgeschlagenen Verfahren, nach welchem Natriumsuperoxyd als Oxydationsmittel für Cer-Lösungen angewandt werden soll[3]). Jedenfalls ist sie dazu geeignet, die Herausschaffung der Oxalsäure und die Oxydation des Cers in einer Operation zu bewirken und hat den Vorzug, dass sie das Cer in leicht löslicher Form der weiteren Bearbeitung überliefert. Handelt es sich nun nicht darum, von vorneherein eine Lösung herzustellen, die das Cer im vierwerthigen Zustande enthält, sondern geschieht die Oxydation nachträglich in der Lösung wie bei der Methode von Witt und Theel, so entfernt man die Oxalsäure am einfachsten durch Kochen des Oxalatgemisches mit concentrirter Salpetersäure. Wir haben nicht feststellen können, ob Brauner[4]) der Erste war, der darauf hingewiesen hat, dass die Oxalate der seltenen Erden mit Ausnahme des Thoriumoxalates unter der Einwirkung von Salpetersäure direct in Nitrate übergehen; jedenfalls geht diese Umwandlung leicht von statten.

Man trägt die Oxalate zu diesem Zweck langsam in die doppelte Gewichtsmenge Salpetersäure (spec. Gewicht 1.4) ein und erhitzt auf freier Flamme zum Sieden unter zeitweiligem Zusatz von einigen Tropfen rauchender Salpetersäure, bis die Gasentwickelung beendet ist.

---

[1]) Lecoq de Boisbaudran, Compt. rend. 100, 605.

[2]) Zeitschr. für anorgan. Chem. 19, 67.

[3]) Auch Wyrouboff und Verneuil haben bereits NH_3 und H_2O_2 zur Abscheidung des Cers benutzt. Bull. soc. chim. [3] 17, 679.

[4]) D. R.-P. 97689 vom 31. 7. 1897; Chem. Centralbl. 1898, II, 653.

Hierbei bilden sich zunächst, indem die Oxalate in Lösung gehen, Zwischenproducte — Verbindungen von Oxalaten mit Nitraten —, welche sich bei nicht genügend lange fortgesetztem Erhitzen aus der erkaltenden Lösung in Form von Blättchen abscheiden. Diese »Oxalonitrate« der seltenen Erden sind wie die analogen »Oxalochloride« von Andrée Job [1]) beschrieben worden; sie sind dem Calciumoxalochlorid [2]), dem Bleioxalonitrat [3]) und ähnlichen Doppelverbindungen vollkommen an die Seite zu stellen [4]).

Die so erhaltene, meist braun gefärbte, salpetersaure Nitratlösung der Erden kann nun direct zur Krystallisation eingedampft werden; die Nitrate krystallisiren aber aus dieser Lösung schlecht und sind ausserordentlich hygroskopisch, sodass man, um Verluste zu vermeiden, besser thut, sie durch Zusatz von Ammoniumnitrat zur Lösung — auf 100 g des angewandten Oxalatgemisches 80 g $NH_4.NO_3$ — in die etwas schwerer löslichen Ammoniumnitratdoppelsalze überzuführen, welche nach dem Eindampfen der Lösung um ein Drittel ihres Volumens fast quantitativ auskrystallisiren. Die Krystalle werden zerdrückt und scharf abgesaugt; ihre Lösung in Wasser dient zur Abscheidung des Cers. Die Ausbeute an krystallisirten Ammoniumdoppelnitraten betrug 635 g aus 400 g des Oxalatgemisches.

Trennung und Reindarstellung des Cers. Bekanntlich beruhen sämmtliche, zur Abscheidung des Cers vorgeschlagene Methoden auf der Ueberführung desselben in den vierwerthigen Zustand. Dieses Ziel wird entweder durch Glühen der gemischten Oxalate oder Carbonate [5]), oder durch Schmelzen der Nitrate mit Kaliumnitrat [6]), resp. Kalium-Natrium-Nitrat [7]) erreicht, oder auf nassem Wege durch

[1]) Compt. rend. 126, 246.

[2]) Fritzsche, Jahresber. 1864, 372, Poggend. Ann. 28, 121; Rainey, Jahresber. 1865, 377.

[3]) Pelouze, Ann. d. Chem. 42, 205.

[4]) Die Beständigkeit dieser Oxalonitrate gegen die weitere Einwirkung der Salpetersäure ist bei Cer, Didym und Lanthan eine sehr verschiedene. Sie nimmt mit der Basicität der Erden zu, sodass das Lanthanoxalat durch concentrirte Salpetersäure am schwersten zersetzt wird. Im Zusammenhang hiermit steht die verschiedene Löslichkeit der Erdoxalate in verdünnter Salpetersäure, welche zuerst von Marignac studirt und von Zschiesche zur Reindarstellung von Lanthan verwendet wurde. v. Schéele benutzt dasselbe Princip zur Trennung von Praseodidym und Lanthan. Vergl. diese Berichte 32, 415.

[5]) Bunsen, Ann. d. Chem. 105, 40; Auer v. Welsbach, Monatsh. für Chem. 5 [1884], 508; Schottländer, diese Berichte 25, 378.

[6]) Debray, Compt. rend. 96, 823; Bettendorf, Ann. d. Chem. 156, 160.

[7]) Dennis und Magee, Zeitschr. für anorgan. Chem. 7, 250.

Oxydation mit Chlor [1]), Kaliumpermanganat [2]), Natriumsuperoxyd [3]). So gute Dienste auch jede dieser Methoden im gegebenen Falle leisten kann, so besteht ihr Hauptmangel doch wohl darin, dass keine von ihnen mit Sicherheit eine quantitative Abscheidung des Cers in einer Operation bewirkt. Diesen Nachtheil der älteren Methoden haben vor einiger Zeit Otto N. Witt und W. Theel (l. c.) eingehend gewürdigt und ein neues Verfahren mitgetheilt, das auf der Oxydation des Cers mit Ammoniumpersulfat in einer während der Operation durch Zusatz von Calciumcarbonat neutral zu haltenden Lösung der Erdnitrate beruht. Nach den Erfahrungen, die wir mit dieser Methode gemacht haben, muss dieselbe als ein ausserordentlicher Fortschritt in der analytischen Behandlung der Ceriterden bezeichnet werden; denn sie gestattet in der That, sämmtliches Cer in einer Operation bis auf die letzten Spuren herauszuschaffen, sodass sie geeignet erscheint, die älteren Methoden vollständig zu verdrängen.

Bezüglich der Ausführung kann auf die citirte Abhandlung verwiesen werden, deren Angaben wir nur in einem Punkte etwas hinzuzufügen haben. Es ist uns nämlich nicht gelungen, obwohl wir die Vorschriften, die dort gegeben werden, auf das Peinlichste beobachteten, den Niederschlag, welcher das gesammte Cer als basisches Cerisulfat enthält, durch Auswaschen von den anderen Erden völlig zu befreien. Mag dies nun daran liegen, dass bei der Neutralisation mit Calciumcarbonat, trotz scheinbarer Neutralität gegen Lakmus- und Congo-Papier am Schlusse der Oxydation, gewisse Mengen Didym und Lanthan mitgefällt werden, oder daran, dass aus der Lösung schwer auswaschbare Salze mit niedergerissen werden: jedenfalls konnten wir selbst nach tagelang fortgesetztem Decantiren, Auskochen und Auswaschen des Niederschlages die Gegenwart von Didym durch Fällung mit Ammoniak sowie spectralanalytisch im Waschwasser feststellen. Für eine völlige Reindarstellung des Cers muss daher diese Methode mit einer anderen combinirt werden. Hierfür kommt nur das Auer-Schottländer'sche Verfahren der Reinigung durch Ueberführung in Ceriammoniumnitrat in Betracht.

Der bei 120° getrocknete, aus basischem Cerisulfat und Calciumsulfat sowie geringen Mengen Didym- und Lanthan-Salz bestehende Niederschlag wurde gepulvert und in der zehnfachen Gewichtsmenge

---

[1]) Mosander, Journ. für prakt. Chem. 30, 267; Popp, Ann. d. Chem. 131, 359.

[2]) Winkler, Journ. für prakt. Chem. 95, 410; Muthmann und Rölig, diese Berichte 31, 1718.

[3]) Mengel, Zeitschr. für anorgan. Chem. 19, 67.

ausgekochter[1]) concentrirter Salpetersäure (1.4) in der Wärme gelöst. Zur dunkelrothen Lösung bringt man die $1^1/_2$-fache Menge Ammoniumnitrat, in wenig Wasser gelöst. Bei Einhaltung dieser Verhältnisse beginnt die Krystallisation des Doppelsalzes sofort und ist bald beendet. Aus der Mutterlauge scheidet sich nach dem Eindampfen noch eine weitere Portion des Salzes ab. Im Ganzen wurden auf diese Weise aus 400 g des Rohoxalatgemisches 260 g Ceriammoniumnitrat, $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$, gewonnen. Letzteres ist jedoch noch nicht absolut rein, wie die schwach röthliche Färbung des beim Glühen zurückbleibenden Cerdioxydes[2]) und die spectralanalytische Prüfung in 10 cm dicker Schicht der concentrirten Lösung zeigte. Die Verunreinigung ist jedoch nur noch eine sehr geringe und kann durch ein- bis zwei-mal wiederholtes Umkrystallisiren beseitigt werden. Schottländer[3]) benutzte zu diesem Zweck auf 100 Theile des Doppelsalzes 165 Theile einer Säure von 40 pCt. Salpetersäure. Nach unseren Erfahrungen ist jedoch über die Hälfte mehr Salpetersäure dieser Concentration erforderlich, um vollständige Lösung zu erzielen. Am besten krystallisirt man aus concentrirter Salpetersäure (1.4) um und dampft auf dem Wasserbade ein, bis die Krystallisation in der Hitze schon ziemlich weit vorgeschritten ist. Nach dem Erkalten wird auf einem Platinconus scharf abgesaugt und das Salz über Schwefelsäure und Kali getrocknet und von überschüssiger Salpetersäure befreit.

Abscheidung der Yttererden. Die Trennung der Yttererden von den Ceriterden ist seit Mosander stets auf der Grundlage der verschiedenen Löslichkeit der Kalium- oder Natrium-Doppelsulfate dieser beiden Erdgruppen durchgeführt worden. Während die Doppelsulfate der Ceriterden, besonders in einer gesättigten Lösung des Alkalisulfates, sehr schwer löslich sind, zeigen die der Yttererden bei Weitem grössere Löslichkeit. Trotzdem ist die Trennung, wenn grosse Mengen Yttererden zugegen sind, welche frei von Ceriterden gewonnen werden sollen, wie es die Verarbeitung von Gadolinit, Euxenit und ähnlichen

[1]) Das Auskochen der Salpetersäure ist, worauf weder Auer noch Schottländer hinweisen, nothwendig, weil gelöste Stickstoffoxyde auf Cerisalze reducirend wirken. Auch Salzsäuredämpfe sind beim Auflösen und Eindampfen sorgfältig fern zu halten.

[2]) Das geglühte Cerdioxyd soll nach dem Erkalten den röthlichen Ton, der die Anwesenheit von Didym bezeugt, vollkommen verloren haben. Die Prüfung soll aber nicht auf Platin, sondern auf einem Tiegeldeckel aus Porzellan angestellt werden, da Platin ziemlich stark angegriffen wird und das Oxyd färbt. Rein weisses Dioxyd haben wir niemals erhalten können. Dasselbe hatte stets einen ganz schwach gelblichen Ton, der bei weiteren Reinigungsversuchen nicht verschwinden wollte.

[3]) Diese Berichte 25, 381.

yttriumreichen Mineralien erfordert, keine leichte Aufgabe[1]). Anders liegen die Verhältnisse beim Monazitsand, der stets nur geringe Mengen Yttererden enthält, auf deren Gewinnung und Reinigung man verzichten kann. In diesem Falle empfiehlt es sich, im Interesse einer schnellen Verarbeitung nach dem Vorgange von Muthmann und Rölig[2]), die Trennung durch Eintragen von fein gepulvertem Kaliumsulfat in die siedende Lösung der Erden zu bewirken. Man ist dann sicher, die Yttererden in einer Operation fast vollständig zu entfernen und nimmt nur den kleinen Nachtheil in Kauf, dass gewisse Mengen Didym und Lanthan mit den Yttererden gelöst bleiben, die man aber zu Gunsten einer schnelleren Verarbeitung gern verloren geben wird.

Das durch Neodidymsalz rosa gefärbte Filtrat von der Certrennung nach Witt-Theel enthält Sulfate und Nitrate von Didym, Lanthan und den Yttererden und ist ausserdem mit Calciumsulfat ziemlich gesättigt. Am besten bringt man die gesammte Flüssigkeit, ohne vorher einzudampfen, in einer grossen Schale mittels eines Sechsbrenners zum Sieden und leitet dann, nachdem man die Flamme entfernt hat, einen starken Wasserdampfstrom ein, während man fein gepulvertes Kaliumsulfat in kleineren Portionen einträgt, bis eine Probe des Filtrates bei der spectroskopischen Prüfung in 10 cm dicker Schicht die Didymlinien nur noch ganz schattenhaft erkennen lässt, d. h. bis der für Didym so charakteristische Doppelstreifen in der Region der D-Linie ($\lambda = 575$ und 580) fast verschwunden ist. Man setzt die Fractionirung absichtlich nicht bis zum völligen Verschwinden der Absorptionslinien fort, um eine Mitfällung von Yttererden möglichst zu vermeiden. Man verbrauchte so auf 400 g des Ausgangsmateriales (Rohoxalatgemisch) ca. 125 g Kaliumsulfat. Die über dem rosa gefärbten, krystallinischen, schweren Niederschlage der Doppelsulfate stehende klare Flüssigkeit wird noch in der Wärme abgegossen. Der Niederschlag selbst wird abgesaugt und mit kaltem, kaliumsulfathaltigem Wasser einige Male gewaschen. Nach dem Trocknen betrug das Gewicht desselben 210 g. (Aus 400 g Rohoxalat.)

Ueberführung der Kaliumdoppelsulfate von Didym und Lanthan in Nitrate. Die Ueberführung der Doppelsulfate in lösliche Nitrate kann durch Kochen mit Alkalien — Pottasche, Ammoniak, Kalilauge — bewirkt werden, doch ist diese Methode bei Verarbeitung grösserer Mengen unbequem und langwierig, da die Zersetzung der sehr schwer löslichen Salze lange Zeit in Anspruch

[1]) Vergl. z. B. Nilson, diese Berichte 15, 2525; Krüss und Nilson, ebenda 20, 2140; Krüss, Ann. d. Chem. 265, 7. — Bettendorf, Ann. d. Chem. 256, 159.

[2]) Diese Berichte 31, 1721.

nimmt. Das Verfahren von Urbain[1]), welches auf der Löslichkeit der Doppelsulfate in Ammoniumacetat beruht, ist nach den Erfahrungen von Muthmann und Rölig nicht empfehlenswerth. Diese Autoren greifen daher auf die zunächst wohl von Auer[2]) vorgeschlagene Arbeitsweise zurück, nach welcher durch längere Einwirkung von concentrirter Oxalsäurelösung eine Ueberführung der Doppelsulfate in die Oxalate bewirkt wird.

Letztere werden dann verglüht und die Oxyde in Salpetersäure gelöst. Auch dieser Weg ist ziemlich umständlich und kann durch einen einfacheren ersetzt werden. Wir fanden nämlich, dass sich die Doppelsulfate verhältnissmässig leicht in Salpetersäure lösen, und zwar erwies sich folgendes Verfahren als das zweckmässigste: Man kocht zuerst kurze Zeit mit der fünffachen Gewichtsmenge concentrirter Salpetersäure und trägt dann Gelöstes und Ungelöstes schnell in siedendes Wasser ein. (Auf 100 g Doppelsulfat 1500 g Wasser.) Hierbei löst sich Alles klar auf. Die salpetersaure Lösung wird mit Ammoniumoxalat versetzt — auf 100 g Doppelsulfat ca. 75 g — und dann mit concentrirtem Ammoniak übersättigt. Die ausgeschiedenen Oxalate werden scharf abgesaugt, in die $1^1/_2$-fache Menge concentrirter Salpetersäure eingetragen und unter zeitweiligem Zusatz von rauchender Salpetersäure, sowie unter Erhaltung des ursprünglichen Volumens gekocht, bis die Gasentwickelung aufhört[3]). Die saure Nitratlösung wird auf dem Wasserbade eingedampft, bis keine Salpetersäure mehr entweicht. Der zurückbleibende Syrup wird in heissem Wasser gelöst und auf ein Liter verdünnt. Die so erhaltene Lösung von Didym- und Lanthan-Nitrat wird zur Trennung dieser beiden Erden benutzt.

Trennung von Didym und Lanthan. Wir haben eingehende Versuche angestellt, um ein Urtheil über den Werth der für diesen Zweck bisher vorgeschlagenen Methoden zu gewinnen. Ohne auf dieselben hier eingehen zu wollen, sei nur mitgetheilt, dass uns das von Muthmann und Rölig (l. c.) empfohlene Verfahren als das bei weitem einfachste, exacteste und am leichtesten durchführbare erschienen ist. Dasselbe beruht auf der fractionirten Fällung der Didym-Lanthan-Lösung mit Magnesia, wobei die Didymerden als die weniger basischen zuerst ausfallen. Die siedende, annähernd neutrale Nitratlösung wird durch einen automatischen Rührer in Bewegung gehalten, während man fein gesiebte Magnesia in kleinen Antheilen so lange einträgt, bis die über dem Didymniederschlage stehende Lösung in

[1]) Bull. soc. chim. 15, 349.

[2]) Monatsh. für Chem. 4 [1883], 631.

[3]) Die vollständige Ueberführung der Oxalate von Didym und Lanthan in Nitrate dauert wesentlich länger, als die des cerhaltigen Ausgangsmaterials.

10 cm dicker Schicht bei der spectroskopischen Prüfung keine Absorptionslinien mehr zeigt. Der Niederschlag, welcher die Didymoxyde, geringe Mengen Lanthanoxyd und Magnesia enthält, wird abgesaugt und ausgewaschen, worauf er in möglichst wenig verdünnter Salpetersäure gelöst wird. Die Fällung mit Magnesiumoxyd wird dann noch zweimal wiederholt, aber in der Weise, dass man bei den Wiederholungen nicht bis zum völligen Verschwinden der Absorptionslinien fractionirt, sondern nur soweit, dass die Streifen von grösster Intensität noch eben sichtbar bleiben. Man erhält so die Didymoxyde frei von Lanthan. Um sie von Magnesia zu befreien, werden sie in Salzsäure gelöst und nach dem Zusatz von Oxalsäure durch Uebersättigen mit Ammoniak gefällt [1]). Diese Operation muss ebenfalls wiederholt werden. Die so erhaltenen Didymoxalate zeigten reine rosa Färbung. Nach dem Trocknen bei 120° betrug die Ausbeute aus 400 g der gemischten Cer-Didym-Lanthan-Oxalate 100 g. Was nun den Reinheitsgrad des so dargestellten Präparates betrifft, so darf man behaupten, dass dasselbe nur noch äusserst geringe Mengen fremder Substanz enthält. Allerdings zeigt das Absorptionsspectrum einer sehr concentrirten, schwach salpetersauren Lösung der Nitrate in 10 cm dicker Schicht neben den Didymlinien noch schattenhafte Andeutungen anderer absorbirender Bestandtheile, von denen dahingestellt sein mag, ob sie von Samarium oder, was wahrscheinlicher ist, von Yttererden (Erbium u. s. w.) herrühren, doch dürfte der Betrag an solchen ein sehr minimaler sein und bei weiterer Verarbeitung des Didyms in seine Componenten noch mehr zusammenschwinden. Zum Nachweise einer eventuellen Verunreinigung durch geringe Mengen Lanthan lässt sich die schöne Methode mittels Beobachtung des Kathodolumineszenzspectrums wohl kaum anwenden [2]), und auch die Abscheidung des Lanthans in der Form $La_2(SO_4)_3 . 9 H_2O$ [3]) dürfte bei sehr geringem Gehalt der Didymoxyde an Letzterem versagen. Jedenfalls konnte bei einem Versuch, der in dieser Richtung angestellt wurde, eine Abscheidung von Lanthansulfat-Enneahydrat aus der bei 0° hergestellten Lösung der Sulfatanhydride nicht beobachtet werden.

Zur Abscheidung des Lanthans aus dem Filtrate vom Didym verfährt man genau nach der Angabe von Muthmann und Rölig,

---

[1]) Es ist besser, in dieser Weise zu verfahren, als nach der Vorschrift von Muthmann und Rölig aus saurer Lösung mit Oxalsäure zu fällen. Man erleidet dabei, in Folge der bedeutenden Löslichkeit der Didymoxalate in Säuren, nicht unbeträchtliche Verluste.

[2]) Vgl. Muthmann und Baur, diese Berichte 33, 1749 ff., besonders S. 1760 oben.

[3]) Muthmann und Rölig, diese Berichte 31, 1722.

indem man die Lösung reichlich mit Chlorammonium versetzt und siedend mit Ammoniumoxalat fällt. Das so erhaltene, rein weisse Lanthanoxalat, welches bis auf geringe Spuren frei von Didym und anderen bunten Erden ist, wog nach dem Auswaschen und Trocknen bei 120° 75 g. (Aus 400 g des Ausgangsmaterials.)

Stellt man die bei der Verarbeitung der Rohoxalate erzielten Ausbeuten zusammen, so wurden gewonnen:

Aus 400 g:	100 g	Wasser	= 25.0 pCt.
	130 »	Ceroxalat, wasserfrei . .	= 32.5 »
	86 »	Didymoxalat, wasserfrei	= 21.5 »
	56 »	Lanthanoxalat, wasserfrei	= 14.0 »
	28 »	Verlust und Yttererden .	= 7.0 »
			100.0 p't.

Wie man sieht, eignet sich das verarbeitete Material zur Gewinnung von reinen Cer-, Lanthan- und Didym-Präparaten in hohem Maasse, zumal der verhältnissmässig niedrige Preis desselben die Verarbeitung grosser Quantitäten des Productes ermöglicht. Die in vorstehendem Gange kurz besprochenen Methoden, welche verhältnissmässig leicht und ohne einen allzu grossen Aufwand von Zeit ausführbar sind, dürften sich auf Monazitsandrückstände jeder Provenienz ohne Weiteres anwenden lassen. Wesentlich complicirter wird allerdings der Gang der Trennung, wenn es sich um die Zerlegung des Didyms in seine Componenten Neodidym und Praseodidym handelt. Leider lässt sich diese Operation, welche ebenso wie die Reindarstellung der Yttererden, bei denen sich ausserdem noch die Materialbeschränkung unangenehm fühlbar macht, zu den schwierigsten Aufgaben der analytischen Chemie gehört, auch heute noch nur auf Grund langwieriger Fractionirverfahren mit Erfolg durchführen[1]), abgesehen davon, dass die Einheitlichkeit des Neodidyms, sowie die des Praseodidyms, noch berechtigten Zweifeln unterliegt. Zum Schluss muss noch bemerkt werden, dass die Frage nach der zusammengesetzten Natur des aus Monazitsand und aus Cerit erhaltenen Cers[2]) absichtlich in den

[1]) Ob das Chromatverfahren von Muthmann und Böhm die älteren Methoden zu verdrängen geeignet ist, lässt sich auf Grund der vorläufigen Publication dieser Autoren (diese Berichte 33, 42) noch nicht beurtheilen.

[2]) Schützenberger, Compt. rend. 120, 663 u. 962. — Brauner, Chem. News 71, 283. — Schützenberger u. Boudouard, Compt. rend. 124, 481. — Drossbach, diese Berichte 29, 2452. — Crookes, Chem. News 74, 259. — Urbain u. Budischovsky, Compt. rend. 124, 618. — Boudouard, Compt. rend. 125, 772 u. 1096. — Wyrouboff u. Verneuil, Compt. rend. 125, 950 u. 1180. — Brauner, Proceed. 1897/98, No. 191, 69.

vorstehenden Ausführungen nicht berührt worden ist, weil sie noch nicht spruchreif erscheint; wir sind im Zusammenhange mit anderen, die Oxyde des Cers betreffenden Untersuchungen, auch mit dieser Frage beschäftigt.

Berlin N. Wissenschaftl.-Chem. Laborat.

495. R. Stoermer und J. Boes: Ueber das Vorkommen homologer Cumarone im Theer.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingeg. am 16. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Pschorr.)

Dass sich homologe Cumarone im Steinkohlentheer finden würden, war vorauszusehen und ist dem Einen von uns schon vor Jahren von Hrn. Kraemer in brieflicher Mittheilung bestätigt worden, aus der zugleich hervorging, dass es an Methoden fehlte, solche Substanzen in reinem Zustande abzuscheiden.

Nachdem der Eine von uns dann im Verein mit K. v. Finckh[1]) im Jahre 1897 die Beobachtung gemacht hatte, dass die polymeren Cumarone[2]) sich bei der trocknen Destillation theilweise unter Rückbildung des monomeren Körpers zersetzten, theilweise unter Abspaltung von Kohlenstoff Phenole lieferten, war der Weg gegeben, auf dem die Isolirung von Homologen des Cumarons aus dem Theer erreicht werden musste. Denn gerade die letztere Reaction, die neuerdings auch von Kraemer und Spilker im letzten Heft der Berichte[3]) erwähnt wird und die sich durch die Gleichung

$$C_8H_6O = C_6H_5.OH + 2C$$

wiedergeben lässt, musste naturgemäss bei den höheren Homologen zu den Kresolen, Xylenolen etc. führen, aus deren Isomerien auf die Natur des homologen Cumarons geschlossen werden konnte, vorausgesetzt, dass die Methylgruppen sich nicht im Furankern befanden. Denn 1- und 2-Methylcumaron[4]) lieferten, wie besondere Versuche ergaben, unter Abspaltung der Methylgruppe, also unter noch verwickelterer Reaction, reines Phenol.

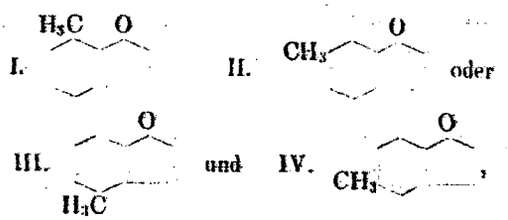
Da die allgemeinen synthetischen Methoden zur Gewinnung von Cumaronen, sowie einige Abbaureactionen, darunter auch die obige, soeben in den Annalen[5]) veröffentlicht sind, halten wir es für an

[1]) Diss. Rostock, April 1899. [2]) Ann. d. Chem. 312, 244.
[3]) Diese Berichte 33, 2257.
[4]) Zur Nomenclatur siehe Ann. d. Chem. 312, 258.
[5]) Ann. d. Chem. 312, 237 und 313, 79.

der Zeit, die Ergebnisse der Untersuchungen über die homologen Theercumarone, die bereits im Sommer 1899 abgeschlossen waren, mitzutheilen.

Die Zersetzung der polymeren Cumarone verläuft keineswegs ausschliesslich in der durch die obigen beiden Hauptrichtungen gekennzeichneten Weise, vielmehr entstehen, wie man freilich erst beim Arbeiten mit grossen Mengen bemerken kann, erhebliche Mengen von hochsiedenden Producten (über 300°) neben kleineren von niedrigerem Siedepunkte. Wir haben beide nicht genauer untersucht; in dem niedriger siedenden Antheile haben Kraemer und Spilker[1]) soeben das durch einen Reductionsprocess entstandene Aethylbenzol nachgewiesen, der hochsiedende enthält wahrscheinlich Condensationsproducte des Cumarons mit sich selbst, oder Reductionsproducte desselben, worauf ein etwas höherer Wasserstoffgehalt zu deuten scheint.

In ganz der gleichen Weise wie beim Cumaron selbst, verlief nun auch der Process bei den aus dem Theer abgeschiedenen polymeren Methylcumaronen. Das Material zu dieser Untersuchung, das eine sehr sorgfältig herausdestillirte Theerfraction vom Sdp. 185—195° darstellte, die in Erkner gewonnen war und dort schon längere Zeit der Untersuchung harrte, wurde uns im Sommer 1898 in liebenswürdigster Weise von den HHrn. Kraemer und Spilker zur Verfügung gestellt, wofür wir ihnen auch an dieser Stelle unseren Dank aussprechen. In der Fraction fand sich, ausser nicht polymerisirbaren Kohlenwasserstoffen, hauptsächlich Inden vor und drei oder vier Methylcumarone von der Constitution



von denen II. und III. vorläufig hinsichtlich der Stellung der Methylgruppe nicht sicher festgelegt sind. Vielleicht sind diese beiden Isomeren, die natürlich beide Metakresol geben müssen, auch neben einander vorhanden. Nach unseren, freilich nur annähernd quantitativen Untersuchungen ist in dem Gemisch in grösster Menge das 6-Methylcumaron (I.) enthalten, während man eher das dem Metakresol entsprechende 5- oder 3-Methylcumaron in grösserer Quantität darin vermuthen sollte, wenn man der Ansicht ist, dass das Cumaron und seine Homologen ein secundäres Bildungsproduct aus Phenol oder

[1]) Diese Berichte 33, 2259.

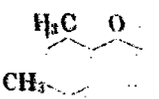
den Kresolen darstellt. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass das Cumaron durch Condensation von Phenol und Acetylen entstanden ist:

$$C_6H_5.OH + C_2H_2 = C_6H_4<\begin{matrix}O\\CH\end{matrix}>CH + H_2;$$

und wenn man die Thatsache in Betracht zieht, dass das 6-Methylcumaron auch synthetisch[1]) aus dem entsprechenden Kresoxyacetal leichter erhalten wird, als die Isomeren, so erscheint es begreiflich, dass das *o*-Kresol sich an dem pyrogenen Bildungsprocesse in etwas grösserer Menge betheiligt, als die Isomeren. Die Trennung der vorhandenen Methylcumarone war natürlich unmöglich, wir haben uns damit begnügt, die Anwesenheit der drei Kresole in den Producten der trocknen Destillation des Polymerengemisches nachzuweisen, nachdem alle Versuche, durch Abbau zu den zugehörigen Oxytolylessigsäuren[2]) und von da aus weiter zu den Kresotin-, bezw. Oxyphtal-Säuren zu gelangen, sich als nicht durchführbar erwiesen.

Die Charakterisirung der drei Kresole durch fractionirte Krystallisation der mit Phenylcyanat erhaltenen Urethane, die sich am besten von allen Derivaten zur genauen Identificirung eines einzelnen Phenols eignen, war leider nicht vollständig ausführbar, wenn sich auch das des *o*-Kresols leicht rein abscheiden liess. Wir haben deshalb das Kresolgemisch alkylirt, die Methyläther oxydirt und die Methoxybenzoësäuren nach Abspaltung des Methyls in geeigneter Weise zerlegt, wobei alle drei Oxybenzoësäuren erhalten wurden.

In einer uns gleichfalls aus Erkner gelieferten Theerölfraction vom Sdp. 215—225° konnte in ähnlicher Weise ein Dimethylcumaron nachgewiesen werden, dessen zugehöriges Phenol das asymmetrische Metaxylenol war, wonach diesem Cumaron die Constitution



zukommt.

Verarbeitung der Fraction 185—195°[3]).

Unter Uebergehung der zahlreichen und zeitraubenden Versuche zur Trennung der durch concentrirte Schwefelsäure entstehenden Polymeren mit Hülfe von Lösungsmitteln, soll hier gleich das Verfahren mitgetheilt werden, das schliesslich zum Ziele führte. Von der Theer-

[1]) Ann. d. Chem. 312, 284. [2]) Ann. d. Chem. 313, 79.

[3]) Dem Leiter der chemischen Fabrik von Dr. A. Witte in Bramow bei Rostock, Hrn. Director Moschner, der uns in liebenswürdigster Weise zur Bewältigung der hier beschriebenen umständlichen Arbeiten die Hülfsmittel der Fabrik zur Verfügung stellte, sind wir zu lebhaftem Danke verpflichtet.

ölfraction, die nur wenig über 195° siedende Antheile enthielt, wurden 2.4 kg in Portionen von je 50 g mit der fünffachen Menge eisgekühlter, concentrirter Schwefelsäure während 10 Minuten unter fortwährendem Umschütteln polymerisirt und das tief rothe Gemisch dann in Wasser gegossen. Die röthlich gefärbte Mischung wurde nun mit soviel Aether versetzt, bis sich die ausgeschiedene, schleimig zähe Masse von der verdünnten Säure durch Abheben trennen liess. Der Aether wurde verjagt und die zurückbleibende, bräunliche Masse der Einwirkung überhitzten Wasserdampfes ausgesetzt, wodurch die anhaftenden Kohlenwasserstoffe entfernt wurden. Das zurückbleibende, ziemlich helle, spröde Product wurde nach dem Pulvern mit Wasser verrieben, in leinenen Spitzbeuteln gesammelt und nach dem Centrifugiren in Schichten an der Sonne getrocknet.

Die Analyse ergab im Mittel:

Ber. für Methylcumaron: C 81.31, H 6.06.
Gef. » 84.7, » 7.2,

woraus sich, wenn der zu hohe Kohlenstoffgehalt auf Rechnung von Inden zu setzen ist, eine Beimengung von etwa 25 pCt. davon ergiebt.

Das erhaltene Polymere, im Gewicht von 1500 g, wurde aus einer eisernen Retorte über Holzkohlenfeuer langsam destillirt, wobei neben reichlichen Mengen von Wasser Oeltropfen und schliesslich ein dunkles, unangenehm riechendes Oel überging, das, mit starker Natronlauge ausgeschüttelt, 120 g Phenole an diese abgab. In der Retorte blieben gegen 600 g mit Kohle durchsetztes Pech; das Gewicht des neutralen Oels betrug ca. 370 g.

Untersuchung des neutralen Oels.

Dieser Antheil der Producte der Trocken-Destillation wurde mit Hülfe eines Perlenaufsatzes fractionirt und in mehreren Fractionen aufgefangen. Ein geringer Vorlauf wurde nicht genauer untersucht.

I. Fraction 176—185°. Sie enthielt vermuthlich ein hydrirtes Inden[1]), und zwar Hydrinden selbst und nicht, wie zuerst angenommen wurde, Methylhydrinden. Nach wiederholter Destillation und nach dem Waschen mit Schwefelsäure gab der Antheil 176—180° bei der Analyse folgende Zahlen:

C_9H_{10}. Ber. C 91.53, H 8.47.
Gef. » 91.65, » 8.93.

II. Fraction 185—190°. Diese Zwischenfraction enthält Methylcumaron bereits in grösserer Menge neben Hydrinden. 91 g lieferten beim Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure 23 g reines Hydrinden und 62 g polymeres Harz.

[1]) Dass bei der trocknen Destillation von polymerem Inden nicht dies zurückgebildet wird, sondern wesentlich Hydrinden entsteht, ist dem Einen von uns gelegentlich von Hrn. Dr. Spilker mitgetheilt worden.

III. und IV. Fraction von 190—195° und 195—200°. Sie enthalten hauptsächlich die Methylcumarone und gaben nach wiederholtem Fractioniren bei der Analyse ganz gut darauf stimmende Werthe:

C_9H_8O. Ber. C 81.81, H 6.06.
Gef. » 81.76, 81.66, » 6.30, 6.16.

V. Fraction. Diese enthält die über 200° siedenden Antheile, und es sei hier darauf hingewiesen, dass ihre Menge und auch der Siedepunkt derselben schwankt, und zwar wahrscheinlich je nach der Art des Erhitzens der Polymeren. Zuweilen werden bis 350° unzersetzt siedende Fractionen erhalten, ohne dass ein einigermaassen constanter Siedepunkt zu bemerken gewesen wäre. Bei der Analyse einer solchen hochsiedenden Fraction wurde einmal erhalten:

C 81.63. H 8.76.

Die Fractionen III und IV konnten von Hydrinden nur dadurch vollständig befreit werden, dass man sie wieder polymerisirte, das Hydrinden danach mit Wasserdampf abtrieb und die Polymeren von Neuem trocken destillirte. Natürlich schmolz die Menge der von 190—199° siedenden Methylcumarone so erheblich zusammen, da aus den Polymeren nur etwa 10—20 pCt. an Monomeren wiedererhalten wurden. Analysen bestätigten die vollständige Reinheit. Eine Trennung der drei oder vier in der Fraction vorhandenen Methylcumarone war wegen der allzu nah bei einander liegenden Siedepunkte[1]), wie schon erwähnt, ausgeschlossen. Auch die fractionirte Krystallisation der Pikrate[2]) war nicht durchführbar. Das Gemisch der Isomeren bildet eine wasserhelle Flüssigkeit von Kohlenwasserstoffgeruch, das Bromwasser sofort entfärbt und alle Eigenschaften der Methylcumarone[1]) zeigt, insbesondere die intensiven Färbungen mit heisser, concentrirter Schwefelsäure.

Oxydation der Hydroverbindungen.

Lag in diesen ein Methylhydrinden neben Hydrinden vor, so mussten bei der Oxydation zwei Methylphtalsäuren oder schliesslich Hemimellithsäure, bezw. α-Trimellithsäure entstehen, von denen Erstere sich durch ihre Zersetzung beim Erhitzen, Letztere sich durch ihre Löslichkeit von der Phtalsäure unterscheidet. Die Oxydation der Hydrindenfractionen verläuft ziemlich glatt und zwar, wenn man mit concentrirter Salpetersäure, die mit drei Theilen Wasser verdünnt ist, so lange am Rückflusskühler kocht, bis das Oel fast vollständig verschwunden ist.

[1]) Ann. d. Chem. 312, 279, 281, 284.
[2]) Es wurden die Schmelzpunkte 102°, 103°, 109°, 81° beobachtet.

32.5 g der Hydroverbindung brauchten bei Anwendung von 125 g concentrirter Salpetersäure und 375 g Wasser etwa 1½ Tage. Ein Theil des eingedampften, gummiartigen Rückstandes wurde der Sublimation unterworfen, doch war aus dem Sublimat durch Chloroform keine Benzoësäure zu entziehen; es lag nur das schön sublimirte Phtalsäureanhydrid vom Schmp. 128° vor, das die Fluoresceïnreaction gab. In dem Rückstande war durch Fractionirung Trimellithsäure gleichfalls nicht nachweisbar. Ueberdies ergab sich die Einheitlichkeit der Hydroverbindung daraus, dass bei der Sulfonirung lediglich das eine, schon bekannte Hydrindensulfonamid vom Schmp. 135° erhalten werden konnte.

Untersuchung der alkalilöslichen Bestandtheile.

Die Phenole wurden mit Hülfe eines Linnemann'schen Aufsatzes fractionirt und so in mehrere Fractionen zerlegt.

I. Fraction 190—192°. Enthält hauptsächlich *o*-Kresol; der daraus dargestellte Phenylcarbaminsäureester schmolz zuerst bei 135—142°, nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 143° (statt 145°).

$C_{14}H_{13}O_2N$. Ber. C 74.0, H 5.7, N 6.2.
Gef. » 74.1, » 5.8, » 6.4.

II. Fraction 192—200°. Enthält ein Gemisch von *o*- und *m*-Kresol. Das Phenylcyanatproduct schmolz schliesslich bei 132—134° (*m* = 125—126°, *o* = 145°).

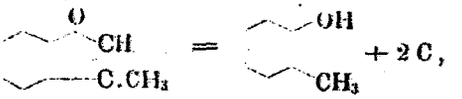
III. Fraction 200—205°. Ist ein Gemisch aus *m*- und *p*-Kresol. Beim Fractioniren der Urethane wurde ein bei 118—124° schmelzender Antheil erhalten (*p* = 114°), der bei der Analyse folgende Zahlen gab:

$C_{14}H_{13}O_2N$. Ber. C 74.0, H 5.7, N 6.2.
Gef. » 73.9, » 5.9, » 6.5.

IV. Fraction über 205°. Wurde nicht näher untersucht.

Phenol konnte nicht aufgefunden werden, es war höchstens in Spuren gegenwärtig. Von den Kresolen fand sich in grösster Menge das *o*-Kresol, dessen Urethan auch am leichtesten rein erhalten werden konnte.

Da die Vermuthung nahe lag, das *o*-Kresol könne auch ein Abbauproduct eines im Furankern methylirten Cumarons sein:



so haben wir das nach den Angaben [1]) des Einen von uns erhältliche 2-Methylcumaron in dieser Hinsicht untersucht. Sowohl das

[1]) Diese Berichte 28, 1253; Ann. d. Chem. 312, 274.

Polymere, das sich bei der Condensation aus Phenacetol bildet, wie das aus reinem 2-Methylcumaron durch Polymerisationsmittel erhaltene, gab bei der trocknen Destillation ein und dasselbe alkalilösliche Product in einer Ausbeute von 12—15 pCt., und zwar reines Phenol, kein Kresol. Der Benzoylester schmolz bei 68—69°, während der des *o*-Kresols flüssig ist. Der daraus erhaltene Carbaminsäureester schmolz bei 126° (statt 126°); der Schmelzpunkt des *o*-Kresolesters liegt bei 145°.

$C_{15}H_{11}O_2N$. Ber. C 73.2, H 5.2.
Gef. » 73.4, » 5.3.

Das ganz gleiche Verhalten wurde auch für das 1-Methylcumaron im hiesigen Institut von Hrn. Kissel festgestellt, womit die Abwesenheit dieser beiden Methylcumarone im Theer erwiesen ist.

Um nun die Anwesenheit von *m*- und *p*-Kresol in dem Gemenge der alkalilöslichen Bestandtheile mit Sicherheit darzuthun, haben wir 25 g des Kresolgemisches mit Alkali und methylschwefelsaurem Kalium alkylirt und von den erhaltenen Methyläthern 16 g durch Permanganat (41 g) zu den Methyläthersäuren oxydirt, von welchen 9.6 g erhalten wurden. Diese wurden mit der doppelten Menge rauchender Salzsäure im Rohr bei 120—130° entmethylirt und das erhaltene Gemenge von Oxysäuren (8.5 g) durch Behandeln mit überhitztem Wasserdampf von der grössten Menge der Salicylsäure (ca. 5 g) befreit, die den Schmp. 156° und die Eisenchloridreaction zeigte. Eine Trennung der zurückbleibenden *m*- und *p*-Oxybenzoësäure, die von Spuren Salicylsäure durch Chloroform befreit wurden, liess sich annähernd durch die verschiedene Löslichkeit der Säuren in Wasser von 0° erreichen. Nach wiederholtem, fractionirtem Krystallisiren schmolz der eine Theil bei 202° (statt 200°), der andere bei 210° (statt 210°). Dieser Letztere gab keine Färbung mit Eisenchlorid, sondern einen gelben, amorphen Niederschlag damit. Die Analyse bestätigte die Zusammensetzung der Säuren.

m-Säure (Schmp. 202°). $C_7H_6O_3$. Ber. C 60.8, H 4.3.
Gef. » 60.6, » 4.5.
p-Säure (Schmp. 210°). » » 60.7, » 4.2.

Aus den Mengen der erhaltenen Oxysäuren lässt sich schliessen, dass *o*-, *m*- und *p*-Kresol im Verhältniss von ungefähr 5 : 2 : 1 vorhanden waren, woraus auch mit einiger Sicherheit auf die Mengen der zugehörigen Methylcumarone geschlossen werden kann.

Theerdimethylcumaron.

Aus einer gleichfalls aus Erkner stammenden Theerfraction vom Sdp. 215—225° haben wir genau in derselben Weise, wie beschrieben, ein Dimethylcumaron isolirt, und zwar indem wir auch hier das aus

dem zuerst erhaltenen Polymeren gewonnene Product von Neuem polymerisirten und so von Hydroverbindungen und nach Schwefelwasserstoff riechenden Substanzen befreiten. Der Siedepunkt der erhaltenen kleinen Menge lag bei 220—222°, das spec. Gewicht war = 1.0403 bei 16°.

$C_{10}H_{10}O$. Ber. C 82.2, H 6.8.
Gef. » 82.1, » 6.9.

Mit concentrirter Schwefelsäure entstand eine methylviolette Färbung, die auf Zusatz von Wasser ohne Farbenänderung verschwand. Die Eigenschaften stimmen im Wesentlichen mit denen des 4.6-Dimethylcumarons [1]) überein, doch lag der Schmelzpunkt des Pikrats bei 72—73°, statt bei 78—79°.

$C_{16}H_{13}O_8N_3$. Ber. N 11.2. Gef. N 11.6.

Das im alkalischen Auszug sich findende zugehörige Phenol sott bei 207—219°.

$C_8H_{10}O$. Ber. C 78.7, H 8.2
Gef. » 78.4, » 8.3.

Das Xylenol wurde in wässriger Lösung durch Eisenchlorid geblaut und gab in alkoholischer eine grüne Färbung; Eigenschaften, die dem asymmetrischen *m*-Xylenol zukommen. Benzoyl- und Acetyl-Verbindung waren nicht in krystallinischem Zustande zu erhalten, sehr leicht krystallisirte dagegen das Phenylcyanatproduct, das beim Umkrystallisiren aus Alkohol in zwei Fractionen zerlegt werden konnte, von denen die grössere bei 102° schmolz, dem Schmelzpunkt des Phenylurethans des «-*m*-Xylenols.

$C_{15}H_{15}O_2N$. Ber. C 74.7, H 6.2, N 5.8.
Gef. » 74.3, » 6.4, » 5.8.

In der niederen Fraction lag vielleicht das Urethan eines anderen Xylenols vor, doch konnte dies der geringen Menge wegen nicht festgestellt werden.

Rostock, October 1900.

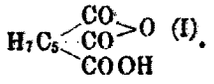
[1]) Ann. d. Chem. 312, 291.

466. William Küster: Ueber die Constitution der Hämatinsäuren.

[Vorläufige Mittheilung aus dem physiologisch-chemischen Institute zu Tübingen.]

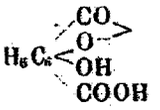
(Eingegangen am 29. October.)

Der eisenhaltige Bestandtheil des Oxyhämoglobins: das Hämatin, $C_{32}H_{32}N_4FeO_4$, sowie sein eisenfreies Spaltungsproduct, das Nencki'sche Hämatoporphyrin, $C_{16}H_{18}N_2O_3$, liefern, in Eisessig gelöst, bei der Oxydation durch Chromate die »Hämatinsäuren«. Das primäre Product ist eine Substanz $C_7H_9NO_4$ vom Charakter einer einbasischen Säure; durch Einwirkung von Alkali entsteht daraus ein stickstofffreies Product von der Formel $C_8H_8O_5$, das sich in wässriger Lösung aber wie eine dreibasische Säure verhält[1]). Ich habe Letzteres daher als »Anhydrid der dreibasischen Hämatinsäure, $C_8H_{10}O_6$,« angesprochen. Diese darzustellen ist nicht gelungen, kann doch das Anhydrid gerade aus Wasser am bequemsten umkrystallisirt werden. Neue Versuche haben nun dargethan, dass in dem Körper $C_8H_8O_5$ in der That ein partielles Anhydrid einer Tricarbonsäure vorliegen muss, eine lactonartige Bindung also auszuschliessen ist, sodass die empirische Formel zunächst in die folgende aufgelöst werden kann:



(I).

Denn wenn auch die Einwirkung von Ammoniak oder Anilin auf die in Aether gelöste Säure ein Product liefert, welches durch Addition von zwei Molekeln der Basis entstanden ist, was eher für eine Structur



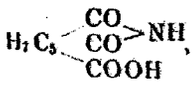
sprechen würde — nach I hätte man die Anlagerung von 3 Molekeln Ammoniak erwarten sollen oder die Bildung eines Imids —, so hindern doch schon die negativ verlaufenen Acetylirungs-, sowie Benzoylirungs-Versuche die Annahme von Hydroxylgruppen. Für I spricht aber zunächst das schon früher beschriebene Silbersalz $C_8H_7Ag_3O_6$, dem sich neuerdings ein Trimethylester anreiht, der in Gestalt eines gelblichen, bei 300° siedenden Oeles erhalten wurde.

$C_{11}H_{16}O_6$. Ber. C 54.09, H 6.55.
Gef. » 53.98, » 6.60.

[1]) Diese Berichte 32, 677. Zeitschrift f. physiol. Chem. 28, 1.

Für I spricht weiter die Beobachtung, dass sich durch Reduction mittels Jodwasserstoffs gesättigte Tricarbonsäuren von der gemeinsamen Formel $C_8H_{12}O_6$ gewinnen lassen. Einmal wurde hierbei von Hrn. Kölle eine Säure erhalten[1]) vom Schmp. 145°, welche mit der von Auwers hergestellten Aethyltricarballylsäure manche Aehnlichkeit aufwies. Und wenn ich auch bei der Wiederholung der Versuche nur zu unscharf schmelzenden Gemischen kam, so machen es doch die noch mitzutheilenden Resultate höchst wahrscheinlich, dass sich eine Säure von der angegebenen Structur unter den Reductionsproducten der Hämatinsäure vorfinden wird. Ausschlaggebend für das Vorhandensein von 3 Carboxylen in der dreibasischen Hämatinsäure ist nämlich die von mir neuerdings beobachtete Bildung einer Dicarbonsäure $C_7H_{10}O_4$, sowie eines Anhydrids $C_7H_8O_3$, welche unter Abspaltung von Kohlendioxyd erfolgt. Ich komme darauf noch zurück.

Nimmt man nun für das partielle Anhydrid der dreibasischen Hämatinsäure die Formel I an, so ergiebt sich als einfachster Ausdruck für das primäre Spaltungsproduct des Hämatins $C_8H_9NO_4$ die Formel:



d. h. die bisher »zweibasische Hämatinsäure« genannte Substanz wäre als »Imid« der dreibasischen Hämatinsäure aufzufassen. Und für eine solche Structur sprechen in der That alle Beobachtungen. Die leichte Verseifbarkeit z. B., welche durch 50-procentige Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur, durch mit Bromwasserstoff gesättigten Eisessig bei 130°, durch sämmtliche Alkalien, auch durch Magnesiumhydroxyd erfolgt. Selbst Ammoniak spaltet beim Erhitzen in wässriger Lösung nicht den Imidring — das erwartete Säureamid, $H_7C_5{<}^{CO.NH_2}_{(COOH)_2}$, konnte wenigstens nicht erhalten werden —, sondern verseift theilweise zu $C_8H_8O_5$.

Ferner giebt $C_8H_9NO_4$ ja ein Silbersalz mit 2 Atomen Metall, welchem Verhalten die Substanz den Namen zweibasische Hämatinsäure verdankt. Fassen wir die Säure als »Imid« auf, so muss ein Atom Silber am Stickstoff haften. Und nun liefert der aus dem Silbersalz durch Jodmethyl darstellbare Ester bei der Verseifung in der That Methylamin, was durch die Carbylaminreaction sicher nachgewiesen werden konnte.

Endlich lässt sich $C_8H_9NO_4$ aus $C_8H_8O_5$ gewinnen, wenn Letzteres mit alkoholischem Ammoniak auf 110° erhitzt wird — eine der

[1]) Sie wurde »Hämotricarbonsäure« genannt, leider wurde das Präparat für Zwecke der Analyse u. s. w. völlig aufgebraucht.

gewöhnlichen Methoden zur Ueberführung von Säureanhydriden in die entsprechenden Imide.

Bei wenig höherer Temperatur, etwa von 120° ab, fängt hierbei die Abspaltung von Kohlendioxyd an; bei 130° geben sowohl $C_8H_9NO_4$ als $C_8H_8O_5$ einen neuen Körper $C_7H_9NO_2$, der den Schmp. 72—73° besitzt und alle die Eigenschaften aufweist (Geruch nach Jodoform, Flüchtigkeit, Sublimirbarkeit), wie sie für ein Imid aus der Reihe der Maleïnsäure angegeben werden.

$C_7H_9NO_2$. Ber. C 60.43, H 6.48, N 10.07, Mol.-Gew. 139.
Gef. » 60.20, » 6.52, » 10.36, » » 136.

Bei der Verseifung des rohen Imids mittels Barytwassers bilden sich zwei verschiedene Baryumsalze, ein in Blättchen, ein in Nadeln krystallisirendes. Aus dem Ersteren wird durch Säuren eine ätherlösliche, im Augenblicke des Entstehens pfefferminzähnlich riechende Substanz von der Formel $C_7H_8O_3$ abgeschieden. Es ist ein wasserhelles Oel vom Sdp. 228—229° (Siwoloboff), das bisher nicht zum Erstarren zu bringen war. Der Geschmack ist eigenthümlich süsslichbrenzlich.

$C_7H_8O_3$. Ber. C 60.00, H 5.72.
Gef. » 59.87, » 6.26.

Der Körper löst sich etwas in heissem Wasser, verbindet sich aber nicht damit; er löst sich aber in Natronlauge und in Ammoniak langsam auf. Wird die neutrale Lösung des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat versetzt, so fällt ein amorphes Salz aus, welches die Zusammensetzung $C_7H_8Ag_2O_4$ besitzt.

$C_7H_8Ag_2O_4$. Ber. C 22.58, H 2.15, Ag 58.04.
Gef. » 22.57, » 2.29, » 57.76.

Auf Zusatz von Chlorbaryum oder Chlorcalcium bleibt die Lösung des Ammoniumsalzes in der Kälte unverändert, bei geringer Erwärmung tritt aber ein Niederschlag in Gestalt glänzender Blättchen ein.

$C_7H_8BaO_4 + H_2O$. Ber. Ba 44.05, H_2O 5.78.
Gef. » 43.91, » 5.87 (bei 130°).

$C_7H_8CaO_4 + H_2O$. Ber. Ca 18.7. Gef. Ca 18.7.

Der Körper $C_7H_8O_3$ ist also als Anhydrid einer zweibasischen Säure $C_7H_{10}O_4$ anzusehen.

Das bei der Verseifung des Imids entstehende zweite Baryumsalz gehört zu einer in kaltem Wasser schwer löslichen, aus absolutem Alkohol in breiten Nadeln krystallisirenden, ungesättigten Säure $C_7H_{12}O_4$, vom Schmp. 175° (unter theilweiser Zersetzung).

$C_7H_{10}O_4$. Ber. C 53.17, H 6.32.
Gef. » 53.18, » 6.29.

Die Lösung der Säure in Ammoniak verhält sich gegen Chlorcalcium ganz so wie die des Anhydrids; das Calciumsalz der Säure krystallisirt in kleinen Nadeln.

$C_7H_8CaO_4 + H_2O$. Ber. Ca 18.74. Gef. Ca 18.64.

Was diese letztere Säure betrifft, welche übrigens nur in sehr geringer Menge erhalten wurde, so zeigt sie denselben Schmelzpunkt, wie ihn Fittig und Glaser für die Aethylmesacon- = Propylfumar-Säure angegeben[1]). Die Zersetzung, welche meine Säure beim Schmelzen erleidet, spricht aber gegen ihre Zugehörigkeit zur »Mesareihe«; vielleicht liegt ein Homologes der Itaconsäure vor, welches sich durch die Wirkung des Alkalis (in diesem Falle Baryt) aus der maleïnoiden Form gebildet hat. Denn zur Gruppe der Maleïnsäure gehört sicher sowohl das durch Abspaltung von Kohlendioxyd aus den Hämatinsäuren erhaltene Imid $C_7H_9NO_2$, wie auch das Anhydrid $C_7H_8O_3$.

Wie schon erwähnt, gleicht das Erstere in allen seinen Eigenschaften dem Homologen des Maleïnsäureimids. Von diesen theilt mit ihm das von Bischoff aus dem Methyläthylmaleïnsäureanhydrid dargestellte[2]), auch die empirische Zusammensetzung $C_7H_9NO_2$; für dieses wird der Schmp. etwa 62° angegeben, während mein Präparat bei 72° schmolz.

Die Eigenschaften des von mir dargestellten Anhydrids gleichen ferner denen, welche Fittig[3]) für das Anhydrid der Methyläthylmaleïnsäure angiebt. Der Siedepunkt zeigt allerdings eine Differenz, was wohl durch die Ungenauigkeit der von mir benutzten Methode bedingt ist. Ich fand, wie erwähnt, im Apparate von Siwoloboff den Siedepunkt meines Präparats bei 228—229°. Für das Anhydrid der Aethylmethylmaleïnsäure werden folgende Siedetemperaturen angegeben:

237° (Barom. 765 mm. Faden ganz im Dampf) Bischoff[4]).
232—233° (Barom. ?, Faden nicht ganz im Dampf) Fittig[3]).
226° (Barom. ?) Michael-Tissot[5]).

Die Löslichkeitsverhältnisse des Calcium- und des Baryum-Salzes gleichen vollends denen der von Fittig aus der synthetisch gewonnenen Säure dargestellten Salze; auch die Krystallform und der Wassergehalt stimmen überein.

So darf man wohl hoffen, dass weitere Untersuchungen — namentlich die Reduction zu substituirten Bernsteinsäuren — die Identität beweisen werden.

---

[1]) Ann. d. Chem. 304, 187.
[2]) Diese Berichte 24, 2023.
[3]) Ann. d. Chem. 267, 214.
[4]) Diese Berichte 23, 3423.
[5]) Diese Berichte 24, 2532.

Die Hämatinsäuren würden sich dann von einer carboxylirten Methyläthylmaleïnsäure ableiten. Und mit dieser Auffassung harmonirt vollkommen, dass unter den Reductionsproducten der Hämatinsäure eine Aethyltricarballylsäure erscheint.

Die Versuche zur Gewinnung dieser Säure sollen daher baldigst wieder aufgenommen werden.

Die genauere Beschreibung und Deutung der Versuche gedenke ich an anderer Stelle zu veröffentlichen.

Tübingen, im October 1900.

497. Otto Ruff: Zur Kenntniss des Jodstickstoffs.

[Aus dem ersten chemischen Institut der Universität Berlin.)

(Eingegangen am 19. October.)

Die Veröffentlichung dieser Arbeit ist veranlasst durch eine im letzten Heft des Centralblatts S. 835 (Annal. Chim. Phys. [7] 21, 5—87) referirte Untersuchung von Charles Hugot über die Einwirkung des Natriumammoniums und Kaliumammoniums auf einige Metalloïde, im Verlaufe welcher derselbe auch die Einwirkung von Jod auf flüssiges Ammoniak studirt und dabei die neuen Verbindungen $NJ_3.3\,NH_3$ und $NJ_3.2\,NH_3$ gewonnen hat. Von etwas anderen Gesichtspunkten ausgehend, bin ich zu ähnlichen Resultaten gelangt und theile dieselben im Folgenden kurz mit. Ich schicke voraus, dass meine Versuche die mögliche Existenz und Zusammensetzung der von Hugot isolirten Verbindungen bestätigen, und wenn ich trotzdem darauf zurückkomme, so geschieht dies in der Erwartung, dass eine Mittheilung der zur Anwendung gekommenen Arbeitsmethode mit flüssiger Luft vielleicht auch weiteren Kreisen nützlich werden könnte.

Die Frage nach der Constitution des Jodstickstoffs war bislang immer noch eine offene, trotzdem sehr viele Forscher sich mit derselben beschäftigt haben; die wahrscheinlichste Formel — auch nach den jüngsten Untersuchungen von Chattaway[1]) — war die von Bunsen[2]) aufgestellte $NJ_3.NH_3$. Bunsen hat dieselbe durch Zersetzung des Jodstickstoffs mit Salzsäure und Bestimmung des Verhältnisses N:J abgeleitet.

---

[1]) Proceedings Chem. Soc. 15, 17—22. [2]) Ann. d. Chem. 84, 1.

Sollten aber wirklich keine partiell substituirten Jodammoniakverbindungen möglich sein? Gattermann[1]) hat nach seinen Untersuchungen an den Chlorstickstoffen solche partiell substituirte Ammoniakverbindungen für durchaus möglich gehalten.

Die Entscheidung dieser Frage hoffte ich durch ein Studium der Reaction zwischen Jod und Natriumamid herbeiführen zu können. — Diese erfolgt beim Zusammenbringen der trocknen Substanzen und bei gelindem Erwärmen unter Feuererscheinung; in kaltem Aether verläuft sie sehr unvollständig, dagegen lässt sie sich in flüssigem Ammoniak von -60^0 rasch und vollständig durchführen und lieferte mir eine Reihe von Jodstickstoffammoniakverbindungen, die auf 1 Atom Jod $^2/_3$—4 Atome Stickstoff enthielten — je nach den Temperatur- und Druck-Bedingungen, die beim Auswaschen und Trocknen derselben eingehalten wurden.

Da ich die gleichzeitige Bildung eines Jodstickstoffs aus Jod und Ammoniak durch Arbeiten bei möglichst niederer Temperatur verhindern zu können hoffte, unterwarf ich auch die Einwirkung von Jod auf flüssiges Ammoniak einer eingehenden Untersuchung. Diese lieferte mir aber bei gleichen äusseren Bedingungen dieselben Endproducte.

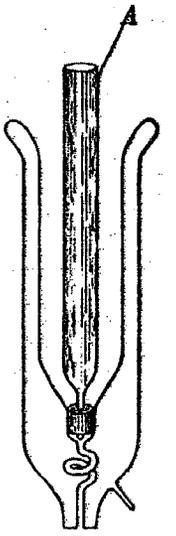
Der Verlauf dieser Reactionen machte es mir wahrscheinlich, dass die verschiedenen analysirten Verbindungen Ammoniakverbindungen eines und desselben Jodstickstoffs seien; doch das Problem der Constitution auf diesem Wege definitiv zu entscheiden, war mir bislang nicht möglich. Hugot war hierin glücklicher, indem er durch die Untersuchung der Einwirkung von Natriumammonium auf den gewöhnlichen Jodstickstoff einwandsfrei beweisen konnte, dass diesem die Formel $NJ_3.NH_3$ zukomme.

Zur Erreichung der nöthigen niederen Temperaturen bediente ich mich flüssiger Luft, die gestattet, durch Kühlung geeigneter Flüssigkeiten (Alkohol, Aether, Petroläther) in bequemster Weise beliebig tiefe Temperaturen zu erzeugen. Für Temperaturen bis zu -90^0 verwendet man am besten Alkohol und verfährt dabei so, dass man in einen Dewar'schen Becher oder in das Innere von 2 in einander gesteckten, durch Watte isolirten Becherglässern erst flüssige Luft bringt und dann Alkohol in dünnem Strahle zufliessen lässt; der Alkohol erstarrt erst, weicht dann bei weiterem Alkoholzusatz wieder auf und wird dickflüssig. Ist die Temperatur auf -70^0 gestiegen, so giebt man von Neuem flüssige Luft und dann wieder Alkohol zu, bis hinreichend viel Kältemischung bereitet ist. Giesst man die flüssige Luft in den warmen Alkohol, mit dem sie sich nicht mischt, so wird

[1]) Diese Berichte 21, 751.

dieser in Folge der rapiden Verdampfung der Luft aus den Gefässen herausgeschleudert.

Zum Abfiltriren der entstandenen Verbindungen benutzte ich beistehenden Apparat[1]), dessen innere Röhre A mit Glaswolle und Asbest beschickt wird und zum Abfiltriren der Substanz dient, während sich in dem äusseren Dewarschen Gefäss die Kältemischung befindet.



Das Einfüllen geschah stets mit Hülfe eines langhalsigen, vorher gekühlten Trichterchens, um jede Erwärmung dabei zu vermeiden. Das nöthige Ammoniak wurde einer Bombe entnommen, über Aetznatron getrocknet und durch Einleiten in ein stark gekühltes Rohr condensirt.

Zur Analyse der isolirten Jodstickstoffammoniakverbindungen wurde im Allgemeinen nur das Verhältniss Jod:Stickstoff bestimmt; die Analyse selbst wurde so ausgeführt, dass das die Substanz enthaltende Röhrchen in auf 0° gekühlte, sehr verdünnte, wässrige, schweflige Säure unter möglichstem Ausschluss des Lichtes gebracht wurde; die Lösung des Jodstickstoffs erfolgte dann glatt und die Entwickelung von gasförmigem Stickstoff war minimal. Die schweflige Säure wurde nach Zusatz von etwas Schwefelsäure durch Kochen der Lösung am Rückflusskühler im Wasserstoffstrom entfernt, alsdann wurden Jod und Ammoniak in der Lösung theils gewichtsanalytisch, theils titrimetrisch neben einander in der üblichen Weise bestimmt.

Reaction zwischen flüssigem Ammoniak und Jod.

Trägt man Jod in auf — 60° gekühltes Ammoniak ein, so zerfällt es rasch in ein schwarzes Pulver, das sich allmählich mit gelber Farbe wieder löst, und, wenn genügend Jod zugesetzt war, einer in grünlich schillernden, braunrothen Blättchen auskrystallisirenden Substanz Platz macht. Dieselbe wurde abfiltrirt, ausgepresst und erst mit Ammoniak, dann mit absolutem Aether (stets — 60°) gewaschen, bis der Aether ammoniakfrei ablief.

Die Analyse ergab:

1. 0.1199 g AgJ und 0.0385 g NH_3, also das Atomverhältniss J:N = 5.1:22.6 = 3:13.3, und

2. 0.0725 g AgJ und 0.2674 g $(NH_4)_2PtCl_6$, also J:N = 3.08:12.1 = 3:11.76.

Also entsprechend der Formel: $NJ_3 + 12\,NH_3$.

[1]) Den Apparat liefert R. Burger, Berlin, Chausseestr. 2E.

Diese Verbindung hat Hr. Hugot, der bei höheren Temperaturen (— 30°) arbeitete, nicht erhalten.

Verwendet man ein nur auf —35 bis —40° abgekühltes Ammoniak, so sind beim Eintragen des Jods die Erscheinungen durchaus ähnliche, doch erhält man jetzt olivgrüne Nadeln, die, 2-mal mit flüssigem Ammoniak und 6-mal mit absolutem Aether von —40° gewaschen, folgende Zahlen gaben:

1. 0.1137 g AgJ, 0.0113 g NH_3, also J:N = 4.88:5.64 = 3:4.09.

2. 0.0429 g AgJ. 0.0533 g $(NH_4)_2PtCl_6$, also J:N = 1.84:2.41 = 3:3.93.

Dem entspricht die Formel: $NJ_3 + 3NH_3$.

Wird diese Verbindung bei —35° im Vacuum getrocknet, so wird sie hell braungrün und ihr Atomverhältniss fand ich nun J:N = 1:1.03 oder wie 3:3.09, also entsprechend der Formel: $NJ_3.2NH_3$.

Gef. 0.1404 g AgJ und 0.0105 g NH_3, also J:N = 5.975:6.18 = 3:3.09.

Trocknet man bei —30 bis —25° im Vacuum, so geht wieder Ammoniak fort, man erhält rothviolette Nadeln, deren Zusammensetzung der Formel $NJ_3.NH_3$, also dem gewöhnlichen Jodstickstoff entspricht:

Gef. 1. 0.2336 g AgJ, 0.01147 g NH_3, also J:N = 10.03:6.75 = 3:2.02.

2. 0.1282 g AgJ, 0.00612 g NH_3, also J:N = 3:1.97.

Mit Ausnahme des letzten Jodstickstoffs fand ich bei den niederen Temperaturen, bei denen die anderen Verbindungen überhaupt nur existenzfähig sind, dieselben nicht explosiv. Mit einer Erhöhung der Temperatur geht auch ein Zerfall der ammoniakreicheren Verbindungen Hand in Hand, und man erhält aus ihnen bei gewöhnlicher Temperatur halbflüssige Gemische von Jod, Jodammonium und dem gewöhnlichen Jodstickstoff, der sich daraus durch Waschen mit Aether und Wasser leicht isoliren lässt, und auch die Veranlassung für die mehr oder weniger explosiven Eigenschaften dieser Zersetzungsproducte sein dürfte.

Das bei der Einwirkung von Jod auf flüssiges Ammoniak stets zuerst auftretende schwarze Pulver ist möglicher Weise $NJ_3:NJ_3$, welches sich mit Ammoniak zu der Doppelverbindung $NJ_3:NH_3$ umsetzt, die unter Aufnahme von Krystallammoniak die verschiedenen, oben beschriebenen Verbindungen liefert. Bei der raschen Umwandlung des schwarzen Pulvers in die Krystallammoniakverbindungen war es mir aber nicht möglich, dasselbe zu isoliren.

Reaction zwischen Natriumamid und Jod in flüssigem Ammoniak.

Natriumamid und flüssiges Ammoniak reagiren nicht mit einander, bei Zusatz von Jod erfolgt aber eine äusserst heftige Reaction, die durch Einstellen der Röhre in flüssige Luft und durch allmähliches Eintragen des Jods gemässigt werden muss. Dabei bildet sich eine

schwarze, Natrium, Stickstoff und Jod enthaltende Verbindung, die mir bislang keine scharfen Zahlen gab, die aber auf 1 Atom Stickstoff nahezu 3 Atome Jod und 2 Atome Natrium enthält und somit der Formel Na_2NJ_3 entspricht.

Gefunden: 0.1247 g AgJ : 0.0249 g Na_2SO_4 : 0.00314 g NH_3, d. h. das Atomverhältniss: J : Na : N = 5.3 : 3.5 : 1.85 = 3 : 1.98 : 1.05.

Der Stickstoff tritt hier also fünfwerthig auf und dürfte daher als solcher auch im Jodstickstoff enthalten sein, dessen Formel danach $NJ_3 : NH_3$ zu schreiben ist.

Ist auf 1 Mol. Natriumamid nur ein wenig mehr denn ein Atom Jod verbraucht, so ist diese Reaction zu Ende und bei weiterem Jodzusatz treten an Stelle der ersten natriumhaltigen Verbindung allmählich die obengenannten Jodstickstoff-Ammoniak-Verbindungen. Diesen Thatsachen entspricht am besten die folgende Gleichung:

$$3\,NaNH_2 + 4\,J = Na_2NJ_3 + NaJ + 2\,NH_3.$$

Nach Zusatz von 2 Atomen Jod ist bei -60^0 alles in die oben beschriebene, grünschillernde Verbindung $NJ_3.12NH_3$ oder bei -40^0 in die andere $NJ_3.3NH_3$ übergegangen, aus der sich durch Einhalten analoger Bedingungen alle die oben genannten Verbindungen gleichfalls isoliren liessen. Ohne Zusatz des zweiten Atoms Jod lässt sich die Umwandlung der Natriumjodstickstoffverbindung in die Jodstickstoffammoniakverbindungen auch durch Zusatz von Jodammonium erreichen, das mit Natriumamid glatt nach der Gleichung:

$$NaNH_2 + NH_4J = NaJ + (NH_3)_2$$

reagirt, wenn man nach Beendigung der Reaction zwischen 1 Mol. $NaNH_2$ und 1 Atom Jod noch 1 Mol. Ammoniumjodid zusetzt.

---

498. A. Hugershoff und W. Chr. König: Einige isomere Acetylthioharnstoffe der Naphtalinreihe.

[Mittheilung aus dem agr.-chem. Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 29. October.)

Durch Einwirkung von Essigsäure-Anhydrid auf einige monosubstituirte aromatische Thioharnstoffe erhielt der Eine von uns [1]) Acetylderivate, welche sich beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt in höher schmelzende, mit Ersteren isomere Körper umlagern.

Die Eigenschaften dieser Isomeren waren sehr verschieden, besonders im Verhalten gegen Natronlauge und Quecksilberoxyd. Die

[1]) A. Hugershoff, diese Berichte 32, 3649.

zuerst entstehenden labilen Acetylthioharnstoffe zersetzen sich mit concentrirter Natronlauge vorzugsweise nach der Gleichung:

$$\text{I.}\quad CS{<}\begin{matrix}NH.R\\NH.CO.CH_3\end{matrix} + NaOH = R.NH.CO.CH_3 + CS{:}NNa,$$

die hochschmelzenden, stabilen jedoch nach der Gleichung:

$$\text{II.}\quad CS{<}\begin{matrix}NH.R\\NH.CO.CH_3\end{matrix} + NaOH = CS{<}\begin{matrix}NH.R\\NH_2\end{matrix} + CH_3.COONa.$$

Mit Quecksilberoxyd reagirte der labile Acetylphenylthioharnstoff unter Bildung von Acetylphenylharnstoff, also wie allgemein die Thioharnstoffe, z. B.:

$$CS{<}\begin{matrix}NH.R\\NH.R\end{matrix} + HgO = HgS + CO{<}\begin{matrix}NH.R\\NH.R\end{matrix}$$

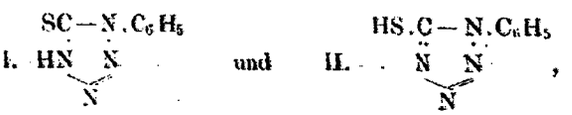
während das stabile Isomere nicht mit Quecksilberoxyd in Reaction zu treten schien.

Sehr auffallend war ferner das Verhalten der Isomeren gegen stark verdünntes Alkali, welches beide Isomeren löste. Aus diesen Lösungen wurde aber durch Säuren nur das stabile wieder ausgefällt.

Besonders dieses letztere Verhalten veranlasste den Einen von uns, dem labilen Acetylphenylthioharnstoff die Constitution eines Thiocarbamides zuzuschreiben, welches durch Einwirkung von verdünntem Alkali sich in folgendem Sinne isomerisirte:

$$CS{<}\begin{matrix}NH.C_6H_5\\NH.CO.CH_3\end{matrix} \rightarrow HS.C{<}\begin{matrix}N.C_6H_5\\NH.CO.CH_3\end{matrix}.$$

Anfangs wurden diese Isomeren für die ersten Repräsentanten einer Isomerie gehalten, auf deren Möglichkeit die isomeren Alkylderivate der von Wallach erhaltenen Thioamide hindeuteten. Durch eine gütige Mittheilung des Hrn. Prof. M. Freund wurden wir aber aufmerksam gemacht, dass Letzterer in Gemeinschaft mit H. Hempel[1]) bereits früher derartige Isomere bei einigen Abkömmlingen der Tetrazolderivate erhalten hatte. Nach den Angaben von M. Freund und H. Hempel zeigen nun auch ihre Isomeren:



ein ganz ähnliches Verhalten gegen Alkali, wie die isomeren Acetylthioharnstoffe. Auch bei diesen lässt sich der zuerst entstehende labile Körper I durch Alkalien und andere Reagentien in den stabilen II überführen.

[1]) M. Freund und H. Hempel, diese Berichte 28, 74.

Mit der Isomerisation der CS-Gruppe in die C.SH-Gruppe scheint bei den Acetylthioharnstoffen gleichzeitig noch eine andere Isomerisation, nämlich die der Gruppe: $NHCO.CH_3$ in die Gruppe: $N{:}C(OH).CH_3$ vor sich zu gehen. Hierfür spricht die Thatsache, dass zum Lösen des Acetylphenylisothiocarbamides in verdünnter Natronlauge genau 2 Mol. Alkali auf 1 Mol. nothwendig sind. Weitere Anhaltspunkte für die zweifache Isomerisation:

$$CS{<}^{NH.C_6H_5}_{NH.CO.CH_3} \rightarrow C(SH){<}^{N.C_6H_5}_{N:C(OH).CH_3},$$

sollen in einer späteren Abhandlung erörtert werden.

Analog den Thioharnstoffen der Benzolreihe reagiren auch α- und β-Naphtylthioharnstoff mit Essigsäure-Anhydrid. Es resultiren zuerst labile Acetylthioharnstoffe, die sich durch Erhitzen in die stabilen umwandeln lassen, welche sich von den Ersteren wesentlich unterscheiden.

Acetyl-α-Naphtylthiocarbamid. $CS{<}^{NH.C_{10}H_7(\alpha)}_{NH.CO.CH_3}$.

Digerirt man 20 g α-Naphtylthioharnstoff mit etwas mehr als der berechneten Menge, nämlich mit 12 g Essigsäure-Anhydrid im siedenden Wasserbade, so tritt nach ungefähr 5 Minuten Lösung ein. Beim Erkalten erstarrt das Ganze und kann dann durch Behandeln mit kaltem Alkohol gereinigt werden. Geringe Spuren der Isoverbindung, die hierbei auftraten, liessen sich durch Verreiben mit kalter Natronlauge entfernen. Die Ausbeute betrug 21.5 g = 89 pCt. der Theorie.

Das Acetyl-α-Naphtylthiocarbamid bildet kleine, farblose Krystalle und schmilzt bei 146°, erstarrt bei höherem Erhitzen bald wieder, um dann noch einmal bei 180—190° zu schmelzen.

Ber. C 63.93, H 4.92, S 13.11.
Gef. » 64.08, » 5.55, » 12.77, 13.09.

Molekulargewichtsbestimmung:

1.055 g Sbst., in 50 g Eisessig gelöst, gaben nach der Raoult'schen Methode eine Depression von 0.33°.

Ber. M 244. Gef. M 249.

Acetyl-α-Naphtylisothiocarbamid, $C(SH){<}^{N.C_{10}H_7}_{NH.CO.CH_3}$

oder $C(SH){<}^{N.C_{10}H_7}_{N:C(OH).CH_3}$.

Durch vorsichtiges Erhitzen des Acetyl-α-Naphtylthiocarbamides in einer Porzellanschale bis zum Schmelzen erhält man in sehr guter Ausbeute die Isoverbindung. Dieser Körper stellt nach dem Absaugen und Auswaschen mit Alkohol ein farbloses Pulver dar, welches

in Alkohol, Benzol, Aether, Ligroïn, Schwefelkohlenstoff nicht sehr löslich, in Eisessig leichter löslich ist. Aus Benzol oder Alkohol krystallisirt es in voluminösen, seidenweichen, filzigen Nadeln vom Schmp. 197°. Es ist also identisch mit dem bereits von Miquel[1]) aus Acetylsenföl und α-Naphtylamin erhaltenen Acetyl-α-Naphtylthioharnstoff.

Ber. S 13.11, N 11.47.
Gef. » 13.15, » 11.33, 11.53.

Die Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult in Eisessig oder Benzol scheiterte, da der Körper zu wenig löslich war.

Acetyl-β-Naphtylthiocarbamid, $CS<^{NH.C_{10}H_7(\beta)}_{NH.CO.CH_3}$

β-Naphtylthioharnstoff reagirt mit Eisessig gleichfalls unter Bildung eines Acetylderivates. Die Ausbeute entsprach aber nur etwa 50 pCt. der theoretisch zu erwartenden. Der neue Körper löst sich ziemlich schwer in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, krystallisirt aus Alkohol in kleinen, spitzen Nadeln, die sich rosettenförmig anordnen, und schmilzt bei 145°.

Ber. S 13.11, N 11.47.
Gef. » 13.31, » 11.40.

Molekulargewichtsbestimmung:

Ber. M 244. Gef. M 246, 252.

Acetyl-β-Naphtylisothiocarbamid, $C(SH)<^{N.C_{10}H_7}_{NH.CO.CH_3}$

oder $C(SH)<^{N.C_{10}H_7}_{N:C(OH).CH_3}$

Der soeben beschriebene Körper lagert sich beim vorsichtigen Erhitzen fast quantitativ in das Acetyl-β-Naphtylisothiocarbamid um. Die so erhaltene Substanz zeichnet sich gegenüber ihrem Isomeren durch grössere Löslichkeit aus. Sie krystallisirt aus Alkohol in langen, schmalen Prismen und schmilzt bei 158°.

Ber. S 13.11, N 11.47.
Gef. » 13.15, » 11.44.

Molekulargewichtsbestimmung:

Ber. M 244. Gef. M 253.

[1]) Miquel, Bull. soc. chim. 28, 103.

499. A. Hugershoff und W. Chr. König: Verhalten der isomeren Acetylthioharnstoffe gegen Natronlauge.

[Mittheilung aus dem agr.-chem. Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 29. October.)

Wie in der vorstehenden Abhandlung erwähnt ist, hat der Eine von uns das Verhalten der isomeren Acetylphenylthioharnstoffe gegen Natronlauge bereits beschrieben. Wir haben daraufhin Versuche über die Einwirkung von Natronlauge auf andere isomere Acetylthioharnstoffe angestellt und im Grossen und Ganzen ähnliche Resultate erhalten.

Alle labilen Acetylthioharnstoffe zerfallen, wenn dieselben durch das Alkali nicht vorher isomerisirt werden, nach Gleichung:

$$\text{I. } CS\begin{matrix}<^{NH.R}\\ _{NH.CO.CH_3}\end{matrix} + NaOH = CN.SNa + CH_3.CO.NH.R,$$

also in Rhodanwasserstoffsäure und in das aromatische Acetamid.

Der Zerfall der stabilen Acetylthioharnstoffe durch Natronlauge vollzieht sich quantitativ unter Bildung der Thioharnstoffe und Essigsäure; Rhodanwasserstoffsäure und das aromatische Acetamid treten niemals als Spaltungsproducte auf. Der Vorgang ist wohl durch die folgenden Gleichungen auszudrücken:

$$\text{II. a) } C(SH)\begin{matrix}<^{N.R}\\ _{N:C(OH).CH_3}\end{matrix} + 2NaOH = C(SNa)\begin{matrix}<^{N.R}\\ _{N:C(ONa)CH_3}\end{matrix} + 2H_2O,$$

$$\text{b) } C(SNa)\begin{matrix}<^{N.R}\\ _{N:C(ONa).CH_3}\end{matrix} + H_2O = C(SNa)\begin{matrix}<^{N.R}\\ _{NH_2}\end{matrix} + NaO.CO.CH_3,$$

$$\text{c) } C(SNa)\begin{matrix}<^{N.R}\\ _{NH_2}\end{matrix} + H_2O = C(SH)\begin{matrix}<^{N.R}\\ _{NH_2}\end{matrix} + NaOH,$$

$$\text{d) } C(SH)\begin{matrix}<^{N.R}\\ _{NH_2}\end{matrix} \longrightarrow CS\begin{matrix}<^{NH.R}\\ _{NH_2}\end{matrix}.$$

Bei den labilen Acetylthioharnstoffen zeigte es sich, dass bei einigen derselben durch das starke Alkali zum Theil zuerst Isomerisation stattfand und dann erst Spaltung eintrat. Die Reactionsproducte waren in diesen Fällen die betreffenden Thioharnstoffe und Essigsäure, während die charakteristische Spaltung in Rhodanwasserstoffsäure und in das aromatische Acetamid sich nur schwach (durch Eisenchlorid) nachweisen lassen konnte. Ein derartiges Verhalten zeigten der Acetyl-β-Naphtylthioharnstoff und der Acetyl-*p*-tolyl-thioharnstoff.

Im Gegensatz zu Letzteren zerfielen der Acetyl-α-Naphtylthioharnstoff und der Acetyl-*o*-Tolylthioharnstoff zum grössten Theil nach

Gleichung I. Sie wurden daher durch das Alkali ohne vorausgehende Isomerisation sofort zersetzt. Besonders beständig gegen eine vorherige Umlagerung in die Isoverbindung zeigte sich der Acetyl-α-Naphtylthioharnstoff. Es konnte diese Eigenschaft des Letzteren sogar benutzt werden, um ihn von geringen Mengen der Isoverbindung, welche in Alkali löslich sind, zu befreien.

Die zu den nun zu beschreibenden Versuchen angewandte Natronlauge war eine solche von etwa 33 pCt.

2 g Acetyl-α-Naphtylthiocarbamid und 10 ccm Natronlauge wurden eine halbe Stunde auf dem Wasserbade digerirt. Nach dem Erkalten wurde die breiig gewordene Masse durch Absaugen und sorgfältiges Auswaschen mit Wasser vom Alkali befreit. Es hinterblieben 1.15 g vom Schmp. 157°. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol wurden weisse, seidenweiche Nadeln vom Schmp. 158° erhalten, die sich nach einer Stickstoffbestimmung (Ber. N 7.57. Gef. N 7.75) als Acet-α-Naphtalid erwiesen. In dem alkalischen Waschwasser wurden grosse Mengen Rhodanwasserstoffsäure nachgewiesen.

2 g Acetyl-α-Naphtylisothiocarbamid und 10 ccm Natronlauge lieferten nach dem oben angegebenen Verfahren 1.35 g eines Rohproductes vom Schmp. 191°. Dieser Körper krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, schuppenförmigen Krystallplättchen, die bei 196—197° schmelzen und nach einer Stickstoffbestimmung (Ber. N 13.86. Gef. N 13.95) der α-Naphtylthioharnstoff waren. Rhodanwasserstoffsäure liess sich hierbei und bei allen Acetylisothioharnstoffen niemals nachweisen.

Aus 2 g Acetyl-β-Naphtylthiocarbamid und 10 ccm Natronlauge wurden durch 10 Minuten langes Erhitzen auf dem Wasserbade 1.15 g eines bei 147—150° schmelzenden Productes gewonnen, welches nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol schliesslich constant bei 184° schmolz und auch nach der Krystallform (glänzende Schuppen) als β-Naphtylthioharnstoff erkannt wurde. Das alkalische Waschwasser enthielt nur Spuren von Rhodanwasserstoffsäure.

1 g Acetyl-β-Naphtylisothiocarbamid wären bei Einwirkung von 5 ccm Natronlauge und 10 Minuten langem Erhitzen auf dem Wasserbade fast quantitativ zerfallen in essigsaures Natrium und 0.7 g (bis 0.8 g) β-Naphtylthioharnstoff, der aus Alkohol in glänzenden Schuppen vom Schmp. 186° krystallisirte und durch eine Stickstoffbestimmung (Ber. N 13.86. Gef. N 13.69) noch als solcher charakterisirt wurde.

5 g Acetyl-o-tolylthiocarbamid ergaben, mit nur 5 ccm Natronlauge in Reaction gebracht, wegen der grossen Löslichkeit des zu erwartenden Körpers nicht mehr als 2 g Rohproduct vom Schmp. 100

—105°. Die durch Krystallisation aus Alkohol erhaltenen schlanken Nädelchen vom Schmp. 108° waren Acet-*o*-toluid.

Ber. N 9.46. Gef. N 9.66.

2 g Acetyl-*o*-tolylisothiocarbamid lieferten mit derselben Menge Natronlauge 0.8 g des schon ziemlich reinen *o*-Tolylthioharnstoffes, Schmp. 158—160°, der aus Alkohol in schön ausgebildeten Prismen vom Schmp. 156° krystallisirte.

Ber. N 16.86. Gef. N 17.05.

Ebenso wie beim Acetyl-β-Naphtylthiocarbamid, entstand auch aus dem Acetyl-*p*-tolylthioharnstoff bei Einwirkung von Natronlauge unter vorausgegangener Isomerisation der Thioharnstoff. In dem alkalischen Waschwasser liessen sich nur geringe Mengen von Rhodanwasserstoffsäure nachweisen. Aus 2 g Acetyl-*p*-tolylthiocarbamid wurden 1.2 g *p*-Tolylthioharnstoff erhalten, welcher aus Alkohol krystallisirte, bei 182° schmolz und auch die bekannte Krystallform zeigte.

Ber. N 16.86. Gef. N 16.94.

Endlich gaben 2 g Acetyl-*p*-tolylisothiocarbamid bei der Spaltung mit Natronlauge 1.25 g *p*-Tolylthioharnstoff vom Schmp. 182°.

Ber. N 16.86. Gef. N 17.06.

500. Wilhelm Traube: Der synthetische Aufbau der Harnsäure, des Xanthins, Theobromins, Theophyllins und Caffeïns aus der Cyanessigsäure.

[Aus der chemischen Abtheilung des pharmakologischen Instituts zu Berlin.]

(Eingegangen am 27. October.)

Vor einiger Zeit[1]) habe ich eine neue Synthese des Guanins beschrieben, welche von dem aus Guanidin und Cyanessigester unter Alkoholabspaltung entstehenden Cyanacetylguanidin, $NH_2.C(:NH).NH.CO.CH_2.CN$, ausgeht.

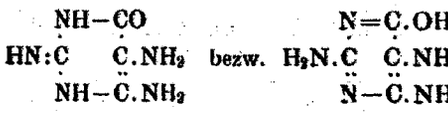
Dasselbe wird nämlich durch alkalische Agentien in das isomere 2.4-Diamino-6-oxypyrimidin:



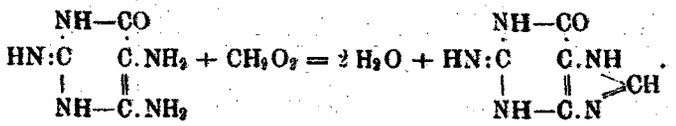
umgewandelt, und man gelangt von diesem aus weiter auf dem Wege

[1]) Diese Berichte 33, 1371.

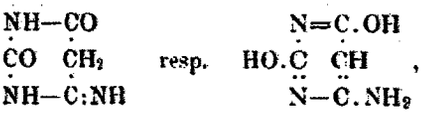
über die Isonitrosoverbindung zum 2.4.5-Triamino-6-oxypyrimidin. Das Letztere, dem die Formel



zukommt, geht beim Kochen mit Ameisensäure glatt in Guanin über:



Wie ich weiter mitgetheilt habe, lässt sich der von Mulder entdeckte Cyanacetylharnstoff, $NH_2.CO.NH.CO.CH_2.CN$, durch Alkalien ebenfalls in ein Pyrimidinderivat und zwar in das 4-Amino-2.6-dioxy-pyrimidin:

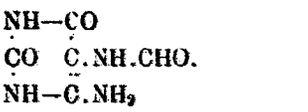


umlagern.

Behandelt man diese Verbindung, die auch als Iminobarbitursäure bezeichnet werden kann, mit salpetriger Säure, so entsteht ein gefärbtes Isonitrosoderivat und durch Reduction desselben das Iminouramil, das 4.5-Diamino-2.6-dioxypyrimidin.

Diese Base, welche ebenso wie das oben erwähnte 2.4.5-Triamino-6-oxypyrimidin zwei Aminogruppen in Orthostellung enthält, reagirt abweichend von diesem mit Ameisensäure direct nicht unter Austritt von zwei Molekülen Wasser unter Bildung einer sogenannten Anhydrobase, sondern nur unter Abspaltung eines Wassermoleküls, indem eine Formylverbindung entsteht.

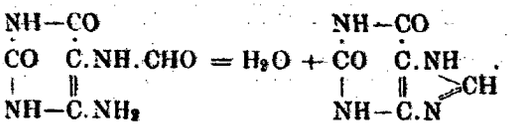
Wie aus der weiterhin mitgetheilten neuen Synthese des Caffeïns mit grosser Wahrscheinlichkeit hervorgeht, tritt hierbei der Rest der Ameisensäure in die in Stellung 5 befindliche Aminogruppe ein, sodass dem Formylkörper folgende Formel zugeschrieben werden muss:



Die Verbindung, die saure Eigenschaften besitzt, spaltet selbst beim Erhitzen auf verhältnissmässig hohe Temperaturen nicht noch ein Molekül Wasser ab, um in Xanthin überzugehen.

Vermuthlich ist eben das 4.5-Diamino-2.6-dioxypyrimidin nicht basisch genug, um mit der Ameisensäure unter Abspaltung zweier Wassermoleküle in analoger Weise zu reagiren, wie das 2.4.5-Triamino-6-oxypyrimidin, von dem es sich von vornherein auch dadurch unterscheidet, dass es nicht wie dieses eine zweisäurige, sondern nur eine einsäurige Base ist.

Die Ueberführung des Formylkörpers in Xanthin lässt sich jedoch ohne Schwierigkeit in der Weise bewirken, dass man jenen zuerst in sein schön krystallisirendes, ein Atom Natrium enthaltendes Natriumsalz überführt und dieses darauf einer Temperatur von etwa 220° aussetzt. Es wird dann ganz glatt, ohne dass sich das Natriumsalz merklich dunkler färbt, ein Molekül Wasser abgespalten und Xanthinnatrium, bezw. Xanthin gebildet:



Trotzdem dieser Weg zur Darstellung des Xanthins auf einer Reihenfolge durchweg ohne Schwierigkeit ausführbarer Reactionen beruht, ist er doch zur Gewinnung der Base in grösseren Mengen weniger zu empfehlen. Hierfür ist es zweckmässiger, den Umweg über das Guanin einzuschlagen, welches sich einerseits nach der früher von mir ausführlich beschriebenen Synthese sehr leicht erhalten lässt und andererseits nach der Methode von Strecker-Fischer fast quantitativ in Xanthin übergeführt werden kann.

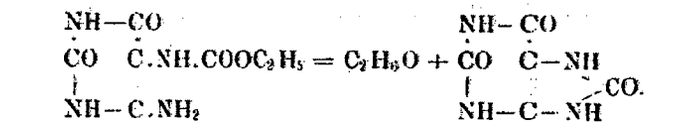
Das Guanin lässt sich deshalb bequemer als das Xanthin von der Cyanessigsäure aus direct gewinnen, weil die Einwirkung des Guanidins auf den Cyanessigester, die zum Cyanacetylguanidin und theilweise gleich weiter zum isomeren 2.4-Diamino-6-oxypyrimidin führt, auch bei Versuchen in grösserem Maassstabe gute Ausbeuten liefert. Die unter dem Einflusse des Phosphoroxychlorids aus Harnstoff und Cyanessigsäure erfolgende Bildung des Cyanacetylharnstoffs vollzieht sich dagegen glatt nur bei Anwendung kleinerer Substanzmengen.

Ferner erfolgt auch die Umlagerung des Cyanacetylguanidins in das 2.4-Diamino-6-oxypyrimidin etwas glatter als die entsprechende des Cyanacetylharnstoffs in die isomere cyclische Verbindung, während von der Bildung dieser beiden sich entsprechenden Pyrimidinderivate an die beiden Synthesen, was die Ausbeuten anbetrifft, in nicht wesentlich von einander verschiedener Weise verlaufen.

Die directe Synthese des Xanthins aus der Cyanessigsäure besitzt indessen insofern noch ein weiteres Interesse, als dasselbe 4.5-Diamino-2.6-dioxypyrimidin, welches, wie gezeigt, durch Ameisensäure

in Xanthin übergeführt wird, sich leicht auch in Harnsäure verwandeln lässt. Man braucht die Base für diesen Zweck nur mit einem Kohlensäurederivat, z. B. Chlorkohlensäureester, anstatt mit Ameisensäure, zu behandeln. Der an den Pyrimidinring sich anfügende Glyoxalinring wird dann durch die CO-Gruppe, anstatt wie bei der Einwirkung der Ameisensäure durch die CH-Gruppe, geschlossen.

Schüttelt man zur Ausführung der Synthese das Diamin in wässriger Lösung mit Alkali und Chlorkohlensäureester, so wird zunächst ein Urethan gebildet, indem man annehmen kann, dass die Carboxäthylgruppe in analoger Weise, wie dies bei dem Formylrest der Fall ist, in die in Stellung 5 befindliche Aminogruppe eintritt. Wird darauf das Urethan in Gestalt seiner Natriumverbindung auf etwa 180–190° erhitzt, so erfolgt unter Abspaltung von Alkohol rasch die Bildung der Harnsäure, resp. des harnsauren Natriums:



Die beiden, hier mitgetheilten Synthesen des Xanthins und der Harnsäure sind allgemeinerer Anwendung fähig, da man den dazu verwendeten Harnstoff durch seine Alkylderivate substituiren und so zur directen Synthese alkylirter Xanthine und alkylirter Harnsäuren gelangen kann.

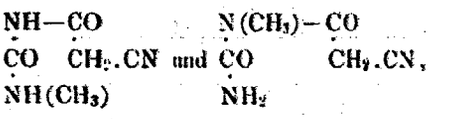
Die Versuche wurden zunächst unter Anwendung des Monomethylharnstoffs und symmetrischen Dimethylharnstoffs durchgeführt.

Man erhält durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf ein äquimolekulares Gemenge von Cyanessigsäure und Methylharnstoff den Cyanacetylmethylharnstoff, jedoch nur in verhältnissmässig geringer Menge, was wohl daher rührt, dass durch die bei der Reaction frei werdende Salzsäure ein Theil des gebildeten Cyanacetylmethylharnstoffs weiter verändert wird. Man gelangt zu beträchtlicheren Mengen der neuen Verbindung, wenn man die Menge des Methylharnstoffs im Verhältniss zur Cyanessigsäure vergrössert, da dann die Salzsäure durch den im Ueberschuss vorhandenen Harnstoff unschädlich gemacht wird.

Man kann nun, wie festgestellt wurde, denselben Zweck auch erreichen, wenn man dem Gemenge der drei reagirenden Substanzen als salzsäurebindendes, die Reaction sonst nicht weiter beeinflussendes Agens eine tertiäre Base, z. B. Pyridin, zufügt.

Man erreicht so einen recht glatten Verlauf der Reaction, ohne andererseits zu viel von dem immerhin kostbaren Methylharnstoff zu verbrauchen.

Wie leicht ersichtlich ist, kann der Cyanacetylmethylharnstoff in zwei structurisomeren Formen:



auftreten, und es war von vornherein zweifelhaft, welche dieser beiden Formeln dem auf die eben beschriebene Weise dargestellten Körper zukäme.

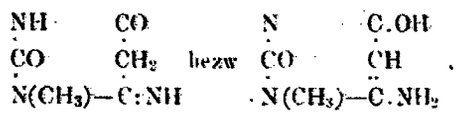
Es konnte nun mit Sicherheit festgestellt werden, dass der hier in Rede stehende Cyanacetylmethylharnstoff jedenfalls nach der ersten der beiden Formeln zusammengesetzt ist, indem es gelang, aus ihm durch Synthese ein Methylxanthin zu gewinnen, welches das Methyl unzweifelhaft in der Stellung 3 enthält.

Es erwies sich nämlich dieses Methylxanthin identisch mit dem schon von Emil Fischer und Friedrich Ach[1]) synthetisch gewonnenen 3-Methylxanthin, wie aus einem directen Vergleich mit einer mir von Hrn. Professor E. Fischer gütigst übergebenen Probe dieser Base hervorging.

Besass der Cyanacetylmethylharnstoff die durch die zweite der obigen Formeln dargestellte Constitution, so hätte bei Anwendung der hier gleich anzuführenden synthetischen Reactionen ein von dem E. Fischer'schen verschiedenes, nämlich 1-Methylxanthin entstehen müssen.

Die Ueberführung des Cyanacetylmethylharnstoffs in das 3-Methylxanthin geschah in folgender Weise.

Es wurde zunächst der Harnstoff mit einer nicht zu verdünnten Natronlauge behandelt und so seine Ueberführung in das auch als Iminomethylbarbitursäure zu bezeichnende 3-Methyl-4-amino-2.6-dioxypyrimidin[2]):

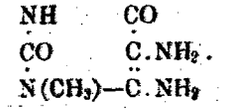


bewirkt.

[1]) Diese Berichte 31, 1980.

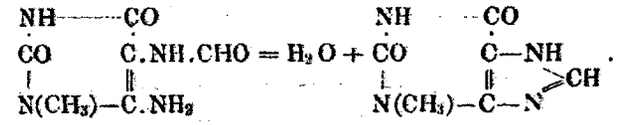
[2]) Die richtige Bezeichnung dieser Verbindung wäre eigentlich 3-Methyl-4-amino-6-oxy-keto-dihydro-pyrimidin. Um aber die Beziehungen der hier beschriebenen, vom Methyl und Dimethyl-Harnstoff aus dargestellten Verbindungen mit den analogen Derivaten des gewöhnlichen Harnstoffs auch in der Bezeichnungsweise zum Ausdruck zu bringen, sind der Nomenclatur aller jener Verbindungen die allerdings nur hypothetischen, einen nicht hydrirten Pyrimidinring enthaltenden Formeln zu Grunde gelegt.

Dieses Letztere, welches eher saure als basische Eigenschaften besitzt, geht, in wässriger Lösung mit salpetriger Säure behandelt, in ein prachtvoll purpurroth gefärbtes, in schön ausgebildeten Krystallen sich ausscheidendes Isonitrosoderivat über. Beim Erwärmen mit Schwefelammonium wird dieser Körper reducirt, und es entsteht das **3-Methyl-4.5-diamino-2.6-dioxypyrimidin** folgender Zusammensetzung:



Auch dieses Orthodiamin liefert beim Kochen mit Ameisensäure nicht direct eine Anhydrobase, sondern ebenso wie der entsprechende nicht methylirte Körper ein Formylderivat, indem wohl hier ebenfalls anzunehmen ist, dass der Formylrest in das der Hydroxylgruppe benachbarte Amid eintritt.

Das Natriumsalz dieses Formylkörpers geht dann weiter beim Erhitzen auf etwa 220° unter Verlust eines Moleküls Wasser in das Natriumsalz des **3-Methylxanthins** über:



Die aus dem Salze in Freiheit gesetzte Base glich in ihrem Aussehen völlig dem E. Fischer'schen 3-Methylxanthin und gab die von E. Fischer und F. Ach als charakteristisch für dieses beschriebenen Reactionen.

Um schliesslich jeden Zweifel an der Natur der Verbindung auszuschliessen, wurde sie nach der Vorschrift von E. Fischer und F. Ach mit der für ungefähr 1 Molekül berechneten Menge Jodmethyl und Alkali bei 80° im geschlossenen Rohr geschüttelt und so **Theobromin** erhalten.

Lässt man auf das 3-Methyl-4.5-diamino-2.6-dioxypyrimidin in wässriger Lösung Alkali und Chlorkohlensäureester einwirken, so bildet sich ein Urethan, welches bei längerem Erhitzen auf 230—240° unter Abspaltung von Alkohol in eine **Monomethylharnsäure** übergeht. Für die Constitution einer auf diese Weise gebildeten Verbindung kommt, besonders im Hinblick auf die parallel laufende Synthese des 3-Methylxanthins, nur diejenige einer **3-Methylharnsäure** in Betracht, welch' Letztere bekanntlich nach den eingehenden Untersuchungen von Emil Fischer und F. Ach[1]) in drei isomeren Formen vorkommt. Wie die Löslichkeitsbestimmungen der von mir

[1]) Diese Berichte 32, 2721.

erhaltenen 3-Methylharnsäure ergaben, ist dieselbe jedenfalls nicht identisch mit der zuerst von Hill erhaltenen α-Methylharnsäure.

Die von E. Fischer und F. Ach entdeckte 3-, sogen. ζ-Methylharnsäure und die von v. Loeben nach der Behrend'schen Methode aus Acetessigester gewonnene 3-, sogen. δ-Methylharnsäure sind in ihren Eigenschaften bekanntlich ausserordentlich ähnlich; sie unterscheiden sich nach den Feststellungen von E. Fischer und F. Ach scharf nur durch ihr Verhalten gegen Phosphoroxychlorid. Die aus der Cyanessigsäure dargestellte 3-Methylharnsäure ist, wie aus ihren Löslichkeitsverhältnissen, ihrem Krystallwassergehalt u. s. w. hervorgeht, zweifellos identisch mit einer dieser zuletzt genannten Säuren. Da ihr Verhalten zu Phosphoroxychlorid noch nicht geprüft wurde, ist jedoch nicht zu entscheiden, ob sie als δ- oder ζ-Methylharnsäure anzusprechen ist.

Durch Einwirkung von Cyanacetylchlorid auf symmetrischen Dimethylharnstoff wurde von Mulder [1]) bereits der Cyanacetyldimethylharnstoff erhalten. Lässt man in ähnlicher Weise, wie oben für die Darstellung des Cyanacetylmethylharnstoffs angegeben wurde, Phosphoroxychlorid auf ein Gemenge von symmetrischem Dimethylharnstoff, Cyanessigsäure und Pyridin einwirken, so erhält man nicht erst den Cyanacetyldimethylharnstoff, sondern die Reaction geht gleich weiter, und es entsteht in befriedigender Ausbeute die isomere Iminodimethylbarbitursäure, das 1.3-Dimethyl-4-amino-2.6-dioxypyrimidin,

$$\begin{array}{ll} N(CH_3)-CO & \\ CO \qquad\quad CH_2 & . \\ N(CH_3)-C:NH & \end{array}$$

Die Verbindung wurde zunächst in das Isonitrosoderivat übergeführt und aus diesem durch Behandeln mit Schwefelammonium das 1.3-Dimethyl-4.5-diamino-2.6-dioxypyrimidin,

$$\begin{array}{ll} N(CH_3)-CO & \\ CO \qquad\quad C.NH_2, & \\ N(CH_3)-C.NH_2 & \end{array}$$

gewonnen.

Letzteres, eine einsäurige Base, geht schon beim Erwärmen mit ziemlich verdünnter Ameisensäure in eine in langen Nadeln krystallisirende Formylverbindung über, die viel leichter in ein Xanthin umgewandelt werden kann, als die analoge nicht methylirte oder nur ein Methyl enthaltende Verbindung.

Die Dimethylverbindung spaltet nämlich schon, ohne dass man sie erst in ihr Natriumsalz überzuführen nöthig hat, einfach beim Er-

[1]) Diese Berichte 12, 466.

hitzen auf ihren bei 250° liegenden Schmelzpunkt 1 Mol. Wasser ab und liefert das bereits von E. Fischer und L. Ach synthetisch gewonnene 1.3-Dimethylxanthin, bekanntlich identisch mit dem von Kossel in den Theeblättern entdeckten Theophyllin.

Die Schliessung des Glyoxalinringes erfolgt hier offenbar deshalb leichter, weil der saure Charakter der ursprünglichen Formylverbindung durch den Ersatz von zwei Wasserstoffatomen durch Methyle, wenn auch nicht aufgehoben, so doch stark herabgemindert ist.

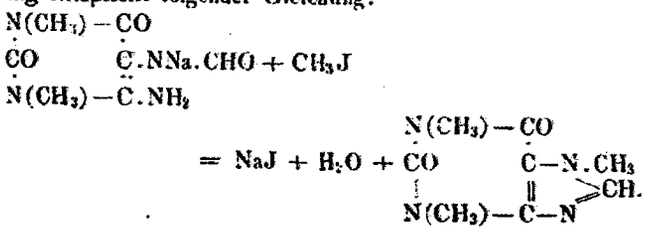
Ersetzt man das einzige, noch vorhandene saure Wasserstoffatom der Formylverbindung, nämlich das neben der Formylgruppe befindliche, ebenfalls durch Methyl, so erfolgt die Bildung eines Xanthins noch leichter. Man löst zu diesem Zwecke ein Molekül des Formylkörpers in ein Molekül Natriumäthylat enthaltendem Alkohol, indem man die Menge des Letzteren so gross wählt, dass eine Ausscheidung des zunächst entstehenden Natriumsalzes nicht erfolgt. Fügt man nun der Flüssigkeit Jodmethyl zu und kocht einige Stunden, so tritt nicht nur Methyl an Stelle von Wasserstoff bezw. Natrium, sondern es erfolgt bereits bei der niederen Temperatur des siedenden Jodmethyls resp. Alkohols Wasserabspaltung und Bildung eines Trimethylxanthins.

Wie die Untersuchung desselben ergab, ist es das 1.3.7-Trimethylxanthin, d. h. identisch mit Caffeïn.

Aus dieser Entstehung der letzteren Base folgt unzweifelhaft, dass bei der Einwirkung der Ameisensäure auf das 1.3-Dimethyl-4.5-diamino-2.6-dioxypyrimidin die in Stellung 5 befindliche Aminogruppe in Reaction tritt; denn offenbar ist in der entstehenden Formylverbindung nur das neben dem Formyl befindliche Wasserstoffatom sauer und durch Natrium und weiterhin Methyl ersetzbar. Wäre daher der Formylrest in das am Kohlenstoffatom 4 haftende Amid eingetreten, so hätte bei der Behandlung der Formylverbindung mit Natriumäthylat und Jodmethyl nicht Caffeïn, sondern das isomere 1.3.9-Trimethylxanthin entstehen müssen.

Die Entstehung des Caffeïns findet ihre Erklärung nur durch die Annahme, dass der Formylrest ein Wasserstoffatom der am Kohlenstoff 5 haftenden Amidgruppe substituirt.

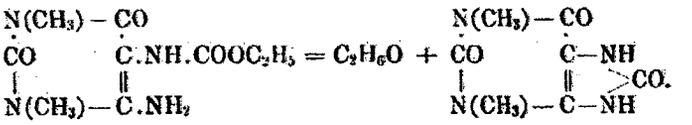
Die Bildung der Base aus der mehrfach erwähnten Formylverbindung entspricht folgender Gleichung:



Man ist nach diesen Ergebnissen wohl berechtigt, weiter zu schliessen, dass auch beim Behandeln des 4.5-Diamino-2.6-dioxypyrimidins und der entsprechenden, einfach methylirten Verbindung mit Ameisensäure diese Letztere immer nur mit der der Hydroxylgruppe benachbarten Aminogruppe reagirt, und dass dasselbe auch beim Chlorkohlensäureester der Fall ist, sodass also die Constitution der bei diesen Reactionen entstehenden Formylverbindungen und Urethane festgelegt ist.

Der Einfluss, den die beiden Methylgruppen des 1.3-Dimethyl-4.5-diamino-2.6-dioxypyrimidins auf eine leichtere Schliessung des Glyoxalinringes bei der Synthese des Theophyllins und Caffeïns ausüben, zeigt sich auch bei der von derselben Base ausgehenden Synthese der 1.3-Dimethylharnsäure.

Auch das durch Behandeln jener Base mit Chlorkohlensäureester entstehende Urethan wird nämlich allein durch kurzes Erhitzen auf seinen schon bei 206° liegenden Schmelzpunkt unter Alkoholabspaltung in eine Dimethylharnsäure und zwar in die von E. Fischer und L. Ach [1]) bereits durch Synthese erhaltene 1.3-Dimethylharnsäure umgewandelt.



Xanthin.

Zur Darstellung des Cyanacetylharnstoffes kann man entweder, wie früher angegeben wurde [2]), in der Weise verfahren, dass man Harnstoff in ein verflüssigtes, abgekühltes Gemisch von Cyanessigsäure und Phosphoroxychlorid einträgt, oder bequemer, indem man das Phosphoroxychlorid (1 Mol.-Gew.) allmählich zu einem Gemisch von 6 Mol.-Gew. Harnstoff und 2 Mol.-Gew. Cyanessigsäure zutropfen lässt. Die Masse verflüssigt sich bald durch die bei der Reaction frei werdende Wärme und wird erst später wieder fest. Es kommt bei dieser Art des Arbeitens vornehmlich darauf an, dass das Phosphoroxychlorid sehr langsam zugegeben und das Gemenge der anderen Substanzen in steter Bewegung gehalten wird. Allzu starke Erhitzung des Reactionsgemisches, welche sich auch durch Dunkelfärbung desselben kundgiebt, ist zu vermeiden.

Nach Beendigung der Reaction wird die Masse mit kaltem Wasser behandelt, das den gebildeten Cyanacetylharnstoff ungelöst lässt, während die anderen Stoffe alle in Lösung gehen.

---

[1]) Diese Berichte 28, 2421. [2]) Diese Berichte 33, 1381.

Man erhält auf diese Weise immer eine etwas grössere Gewichtsmenge Cyanacetylharnstoff als man Cyanessigsäure zu dem Versuche angewandt hatte.

Zur Ueberführung des Harnstoffs in das isomere Pyrimidinderivat ist es zweckmässiger, eine stärkere, nämlich 40-procentige Natronlauge zu nehmen, als in der ersten Mittheilung vorgeschrieben war. Man trägt etwa 5 g des Harnstoffs in 10 ccm der Lauge ein, wobei gleich Festwerden unter Bildung des Natriumsalzes, dann Verflüssigung und kurz darauf erneutes Festwerden, nunmehr unter Ausscheidung des Natriumsalzes der cyclischen Verbindung, eintritt. Durch Versetzen der alkalischen Masse mit Essigsäure bis zur schwach sauren Reaction erhält man das freie Aminodioxypyrimidin in farblosen Krystallen und zwar etwa 4 g aus 5 g des isomeren Harnstoffs.

Für die Verwandlung des 4-Amino-2.6-dioxypyrimidins in die Isonitrosoverbindung wurde folgende Methode als die beste erkannt.

Das Aminodioxypyrimidin wird in heisses Wasser, welches die nöthige Menge Natriumnitrit enthält, eingetragen und zu der sodann zum Sieden erhitzten Flüssigkeit ein nicht zu grosser Ueberschuss von Essigsäure gefügt. Der Isonitrosokörper wird hierbei als dunkel rosa gefärbtes, aus mikroskopischen Nädelchen bestehendes Krystallpulver erhalten und zwar in einer Ausbeute, die etwa 80 pCt. der theoretisch möglichen entspricht.

Nach den Analysen, die Hr. F. Schottländer von der Verbindung ausführte, ist dieselbe ein saures Salz, welches 2 Mol. Isonitrosokörper auf 1 Atom Natrium enthält.

Die Reduction der Substanz wurde in der früher angegebenen Weise durch Schwefelammonium bewirkt und das entstandene Diamin als in Wasser schwer lösliches Sulfat isolirt.

Zur Ueberführung der Base in die Formylverbindung wird dieses schwefelsaure Salz unter Zusatz der äquivalenten Menge Natriumformiat mit dem 10—20-fachen Gewicht 90-procentiger Ameisensäure gekocht, wobei nach anfänglicher Lösung alsbald Abscheidung des Reactionsproductes eintritt. Nach Verlauf einiger Stunden lässt man erkalten, verdünnt mit Wasser und reinigt den von der Mutterlauge getrennten Niederschlag, der fast ausschliesslich aus Formylkörper besteht, durch Lösen in Natronlauge und Fällen mit Essigsäure.

Das Natriumsalz des Formylkörpers wird erhalten durch Lösen desselben in einem Mol.-Gew. verdünnter Natronlauge und Eindampfen der Flüssigkeit oder schneller durch Fällen derselben mit einer genügenden Menge Alkohol.

Das Salz krystallisirt aus Wasser, in welchem es leicht löslich ist, in feinen Nadeln; seine wässrige Lösung giebt mit Silbernitrat einen gelblichen, beim Kochen sich schwärzenden Niederschlag; mit Ba-

ryumchlorid und Bleinitrat entstehen amorphe, beim Kochen krystallinisch werdende Fällungen.

Zur Ueberführung in Xanthin wird das Salz, wie man es durch Fällen seiner wässrigen Lösung mit Alkohol erhält, zuerst bei 100° getrocknet und dann die Temperatur allmählich bis etwa 220° gesteigert. Man erhitzt, bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfindet, was nach ungefähr zwei Stunden der Fall ist, löst den nur schwach gefärbten, aus Xanthinnatrium bestehenden Rückstand in heissem Wasser, fügt Thierkohle zu und versetzt die filtrirte Lösung in der Siedehitze mit Essigsäure. Hierdurch wird das Xanthin noch etwas gefärbt ausgeschieden und zwar in einer Menge, die 60—70 pCt. vom Gewicht des angewandten Formylkörpers beträgt. Durch wiederholtes Lösen in Natronlauge und Fällen mit Essigsäure erhält man die Verbindung schliesslich rein. Das synthetische Product zeigte die charakteristischen Xanthinreactionen; es gab mit Silbernitrat und Ammoniak eine gelatinöse, beim kurzen Kochen sich nicht verändernde Fällung und gab ferner beim Eindampfen mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.4 einen gelblichen Rückstand, der sich mit Alkalien gelbroth und beim darauf folgenden Erhitzen violetroth färbte.

0.2064 g Sbst.: 0.2964 g CO_2, 0.0563 g H_2O. — 0.1184 g Sbst.: 37.1 ccm N (16°, 760 mm).

$C_5H_4N_4O_2$. Ber. C 39.47, H 2.63, N 36.84.
Gef. » 39.17, » 3.03, » 36.54.

Zur völlig sicheren Identificirung wurde schliesslich nach der von E. Fischer[1]) gelegentlich seiner Xanthinsynthesen befolgten Methode verfahren und das synthetische Product zuerst bromirt und das Bromproduct sodann in wässriger Lösung mit je 3 Mol.-Gew. Kalihydrat und Jodmethyl mehrere Stunden im geschlossenen Rohr unter steter Bewegung auf 80° erhitzt. Es resultirte so, wie zu erwarten war, Bromcaffeïn vom Schmp. 206°.

Harnsäure.

Löst man das Sulfat des 4.5-Diamino-2.6-dioxypyrimidins in 4 Mol.-Gew. verdünnten Natronhydrats und fügt darauf 2 Mol.-Gew. Chlorkohlensäureester hinzu, so verschwindet dieser allmählich, während die Flüssigkeit sich erwärmt und ein krystallinischer Niederschlag sich ausscheidet. Zur völligen Abscheidung desselben versetzt man nach Ablauf der Reaction die Flüssigkeit mit Essigsäure und lässt sie einige Stunden in der Kälte stehen. Die neue Verbindung, von der man etwa eben so viel erhält, wie man Diaminobase

[1]) Diese Berichte 31, 2563.

angewandt hatte, wird durch Umkrystallisiren aus nicht zu viel heissem Wasser gereinigt und so in Gestalt fast farbloser, breiter Nadeln erhalten. Auch durch wiederholtes Lösen in Alkali und Fällen mit Essigsäure hält man sie rein.

0.1752 g Sbst.: 0.2506 g CO_2, 0.0800 g H_2O. — 0.1263 g Sbst.: 29.2 ccm N (19°, 755 mm).

$C_7H_{10}N_4O_4$. Ber. C 39.25, H 4.70, N 26.17.
Gef. » 39.01, » 5.07, » 26.40.

Wie aus der Analyse hervorgeht, ist der Körper ein Urethan; er ist entstanden aus dem 4.5-Diamino-2.6-dioxypyrimidin durch Ersatz eines Wasserstoffatoms der in Stellung 5 befindlichen Aminogruppe durch die Carboxäthylgruppe.

Der Körper ist in heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem Wasser dagegen schwer löslich; von Alkohol wird er wenig, noch weniger von Aether, Chloroform u. s. w. aufgenommen.

Löst man das Urethan in genau 1 Mol.-Gew. nicht zu verdünnter, wässriger Natronlauge und fügt zur Lösung Alkohol, so erhält man das Natriumsalz als krystallinischen Niederschlag. Um dasselbe in harnsaures Natrium überzuführen, erhitzt man es in einem offenen Gefässe im Trockenkasten zunächst auf etwa 150° und später auf 180—190°. Das nach Verlauf einiger Stunden entstandene, nur schwach gefärbte, harnsaure Natrium wird in heissem Wasser unter Zusatz von Natronlauge gelöst und die Lösung mit Salzsäure versetzt. Man kocht die ausgeschiedene, noch unreine Harnsäure wiederholt mit Wasser aus und bringt sie abermals durch Natronlauge in Lösung. Versetzt man nunmehr wiederum mit Säure, so gewinnt man die Harnsäure rein in der bekannten charakteristischen Krystallform. Die Ausbeute an Harnsäure beträgt etwa 40—50 pCt. vom Gewicht des für die Synthese in Anwendung gebrachten Urethans.

0.2082 g Sbst.: 0.2700 g CO_2, 0.052 g H_2O. — 0.1423 g Sbst.: 40 ccm N (14°, 760 mm).

$C_5H_4N_4O_3$. Ber. C 35.71, H 2.40, N 33.33.
Gef. » 35.40, » 2.76, » 33.09.

Um jeden Zweifel an der Natur des so gewonnenen synthetischen Products auszuschliessen, wurde dasselbe nach der Vorschrift von A. Claus[1]) mit einer genau bestimmten Gewichtsmenge Kaliumpermanganats oxydirt, wobei Allantoïn erhalten wurde.

Eine Stickstoffbestimmung des so dargestellten Präparates ergab:

0.1044 g Sbst.: 32.6 ccm N (21°, 762 mm).

$C_4H_6N_4O_3$. Ber. N 35.44. Gef. N 35.66.

---

[1]) Diese Berichte 7, 227.

3-Methylxanthin.

Man vermischt in einem Becherglase 10 g trockner Cyanessigsäure mit dem gleichen Gewicht trocknen gepulverten Methylharnstoffs und fügt dazu noch 20 g Pyridin. Man erwärmt nun gelinde, bis eine klare Lösung entstanden ist, kühlt wieder ab und lässt ganz langsam und tropfenweise 10 g Phosphoroxychlorid zufliessen, während man die Flüssigkeit im Becherglase lebhaft umschüttelt. Die Reaction vollzieht sich unter starker Wärmeentwickelung und schliesslich resultirt ein honiggelber, zäher, mitunter allmählich krystallinisch erstarrender Syrup. Versetzt man denselben nach dem Erkalten mit dem gleichen Volumen Wasser, so wird der bei der Reaction entstandene Cyanacetylmethylharnstoff in fast farblosen Krystallen abgeschieden. Das Gewicht dieses Rohproductes beträgt etwa 11 g, doch ist die Verbindung noch nicht rein, sondern noch pyridinhaltig. Einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser genügt indessen zur Reindarstellung des Körpers.

0.1307 g Sbst.: 33.8 ccm N (17°, 757 mm).

$C_5H_7N_3O_2$. Ber. N 29.79. Gef. N 29.89.

Der Harnstoff ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem leichter löslich; von verdünnten Alkalien wird er schon in der Kälte leicht gelöst und kann nach kürzerer Zeit durch Essigsäure unverändert aus der Lösung wieder abgeschieden werden. Beim längeren Verweilen, auch in der verdünnten alkalischen Lösung, tritt eine, wenigstens theilweise, Umlagerung in das isomere 3-Methyl-4-amino-2.6-dioxypyrimidin ein.

Um Letzteres in grösserer Menge zu gewinnen, verfährt man folgendermaassen:

4 g des fein gepulverten Cyanacetylmethylharnstoffs werden in 12 ccm etwa 20-proc. Natronlauge eingetragen, wobei nach kurzer Zeit das Natriumsalz des Harnstoffs in glänzenden Blättchen sich ausscheidet. Diese gehen nach einiger Zeit spontan wieder in Lösung, die Flüssigkeit erwärmt sich und erstarrt plötzlich zu einem Brei feiner, seideglänzender Nadeln, die das Natriumsalz der cyclischen Verbindung vorstellen. Man gewinnt diese Letztere selbst durch Uebersättigen des alkalischen Reactionsproductes mit Essigsäure.

Die Verbindung bildet farblose Krystalle, die in kaltem Wasser schwer löslich sind. Durch Umkrystallisiren aus viel heissem Wasser erhält man sie rein; ebenso durch Lösen in verdünnten Alkalien und Ausfällen mit Essigsäure.

Die Verbindung zeigt mehr die Eigenschaften einer Säure als einer Base, indem sie sich in verdünnten Alkalien schon in der Kälte leicht löst, während sie von verdünnten Mineralsäuren nur wenig, noch weniger von Essigsäure aufgenommen wird.

4 g des reinen Cyanacetylmethylharnstoffs liefern 3—3.5 g der neuen Verbindung.

0.2004 g Sbst.: 0.312 g CO_2, 0.0902 g H_2O. — 0.1165 g Sbst.: 29.8 ccm N (16°, 759 mm).

$C_5H_7N_3O_3$. Ber. C 42.55, H 4.96, N 29.79.
Gef. » 42.47, » 5.00, » 29.80.

Zur Verwandlung in das Isonitrosoderivat wird der Körper in siedend heissem Wasser gelöst oder suspendirt und darauf die äquivalente Menge Natriumnitrit und schliesslich Essigsäure in geringem Ueberschusse zugegeben. Die Flüssigkeit färbt sich roth, und alsbald beginnt die Abscheidung würfelförmiger, purpurrother Krystalle.

Das Gewicht des innerhalb einiger Stunden abgeschiedenen Isonitrosokörpers übertrifft gewöhnlich um etwas dasjenige des zu seiner Darstellung gebrauchten cyclischen Harnstoffs.

Die Verbindung ist, wie man sie direct erhält, zur weiteren Verarbeitung genügend rein, für die Analyse wurde sie ein Mal aus Wasser, in welchem sie auch in der Hitze schwer löslich ist, umkrystallisirt.

0.1226 g Sbst.: 34.2 ccm N (16°, 761 mm).

$C_5H_6N_4O_3$. Ber. N 32.94. Gef. N 32.68.

Der Körper besitzt saure Eigenschaften; er löst sich in wässrigen Alkalien mit gelbrother Farbe auf, und man erhält durch Eindampfen der Lösung ein in rothgelben Nadeln krystallisirendes Natriumsalz. Essigsäure scheidet aus demselben die Isonitrosoverbindung in den charakteristischen, purpurrothen Krystallen wieder ab.

Die Reduction des Isonitrosokörpers zum 3-Methyl-4.5-diamino-2.6-dioxypyrimidin durch Schwefelammonium vollzieht sich sehr leicht. Trägt man den Körper in eine warme, verdünnte Schwefelammoniumlösung ein, so erfolgt momentan unter Aufwallen der Flüssigkeit und massenhafter Abscheidung von Schwefel die Reaction. Hatte man von vornherein zu wenig des Reductionsmittels genommen, so fügt man so lange davon zu, bis die letzten Partikeln der rothen Krystalle verschwunden sind und die Flüssigkeit eine rein gelbe Farbe angenommen hat.

Da das durch den Reductionsprocess entstehende Diamin in Wasser sehr schwer löslich ist, so mischt es sich dem Schwefelniederschlage bei und muss von diesem getrennt werden. Man erreicht dies einfach dadurch, dass man den ganzen Niederschlag von der Flüssigkeit, die nur Spuren des Diamins enthält, durch Absaugen trennt und ihn dann mit verdünnter Salzsäure in der Wärme behandelt. Man filtrirt darauf die das Pyrimidin als salzsaures Salz enthaltende saure Lösung vom Schwefel ab und übersättigt das Filtrat mit Ammoniak.

Die Diaminobase wird hierdurch als gelbliches, schweres Krystallpulver abgeschieden, während die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit sich grün färbt.

Die Ausbeute beträgt 6—6.5 g Diaminobase aus 8 g Isonitrosoverbindung.

Die Base ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem Wasser etwas leichter löslich und kann aus viel heissem Wasser umkrystallisirt werden. Man erhält sie hierdurch in kleinen, schief abgeschnittenen Prismen.

0.1022 g Sbst.: 31.4 ccm N (19°, 762 mm).

$C_5H_8N_4O_2$. Ber. N 35.70. Gef. N 35.48.

Die Verbindung löst sich in Säuren unter Bildung meist gut krystallisirender Salze auf, indem die Lösung an der Luft allmählich eine schön rothe Farbe annimmt. Andererseits ist die Verbindung auch in Alkalilauge löslich. Sie besitzt stark reducirende Eigenschaften und scheidet aus ammoniakalischer Silberlösung schon bei gelindem Erhitzen Metall ab.

Zur Ueberführung in das **Formylderivat** kocht man die Base mit der ungefähr vierfachen Gewichtsmenge 90-proc. Ameisensäure etwa zwei Stunden lang.

Aus der zunächst klaren Lösung fängt schon nach kurzer Zeit das Reactionsproduct an, sich auszuscheiden. Zur vollständigen Gewinnung desselben versetzt man die Flüssigkeit nach dem Erkalten mit ungefähr dem doppelten Volumen Wasser und lässt sie eine Zeit lang in der Kälte stehen.

Die Gewichtsmenge des so erhaltenen Formylkörpers kommt etwa derjenigen der angewandten Base gleich.

Der neue Körper ist in Wasser selbst in der Siedehitze schwer löslich, in Alkohol, Aether, Chloroform fast unlöslich. Er scheidet sich aus der heissen, wässrigen Lösung beim Erkalten in glänzenden Nadeln ab, die gewöhnlich zu Büscheln vereinigt sind.

0.0991 g Sbst.: 26.5 ccm N (18°, 755 mm).

$C_6H_8N_4O_3$. Ber. N 30.44. Gef. N 30.70.

Während die Verbindung in kalter, verdünnter Essigsäure nur wenig löslich ist, wird sie von einigermaassen concentrirten Mineralsäuren auch in der Kälte leicht aufgenommen. In Alkalien ist die Verbindung unter Salzbildung sehr leicht löslich. Löst man den Formylkörper in Natronlauge, welche genau ein Mol.-Gew. Natron enthält, und dampft die erhaltene Flüssigkeit auf dem Wasserbade ein, so hinterbleibt das Natriumsalz als gelbliche Krystallkruste.

Für die Verarbeitung auf **3-Methylxanthin** bringt man das Salz, wie man es auf diesem Wege erhält, in den Trockenkasten und setzt es einer allmählich bis auf 220° gesteigerten Temperatur aus.

Der Rückstand wird sodann in nicht zu viel heissem Wasser gelöst und durch Essigsäure das 3-Methylxanthin in feinen, seideglänzenden Nädelchen ausgefällt, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser völlig rein sind.

Aus 5 g der Formylverbindung wurden 2.5 – 3 g 3-Methylxanthin erhalten.

0.1930 g Sbst.: 0.3059 g CO_2, 0.0695 g H_2O. — 0.0962 g Sbst.: 28.8 ccm N (12.5°, 766 mm).

$C_6H_6N_4O_2$. Ber. C 43.37, H 3.62, N 33.73.
Gef. » 43.23, » 4.00, » 33.68.

Der Körper gleicht in seinem Aussehen, wie ein directer Vergleich zeigte, völlig dem von E. Fischer und F. Ach aus der 3-Methylharnsäure gewonnenen 3-Methylxanthin und zeigt auch die von E. Fischer und F. Ach als charakteristisch für ihn angegebenen Reactionen. Während die Base in verdünnter Natronlauge leicht löslich ist, wird durch Zusatz starker Natronlauge zu einer solchen Lösung das Natriumsalz des Xanthins in feinen Nädelchen ausgeschieden.

Die Base giebt ferner in ammoniakalischer Lösung mit Silbernitrat eine weisse, amorphe Fällung, in salpetersaurer Lösung beim Versetzen mit demselben Reagens einen krystallinischen, aus Nadeln bestehenden Niederschlag, der nach dem Auflösen in der warmen Mutterlauge in dünnen Prismen wieder auskrystallisirt.

Die Base löste sich in etwa 320 Theilen siedenden Wassers, während sie nach den Angaben von E. Fischer und F. Ach von etwa 350 Theilen kochenden Wassers aufgenommen wird.

Die Ueberführung des 3-Methylxanthins in Theobromin wurde nach der von E. Fischer und F. Ach ausgearbeiteten Methode vorgenommen.

Es wurden 3 g des Methylxanthins mit der $1^1/_3$ Molekülen entsprechenden Menge Kalilauge und Jodmethyl in wässriger Lösung etwa 3 Stdn. unter stetem Umschütteln im geschlossenen Rohr auf 80° erhitzt.

Das nach dem Erkalten ausgeschiedene Theobromin wurde durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt und ein Theil desselben zur Darstellung der charakteristischen Verbindung mit Salpetersäure und Silbernitrat, ein anderer für die Analyse verwendet.

0.1514 g Sbst.: 0.2595 g CO_2, 0.061 g H_2O. — 0.1078 g Sbst.: 29.7 ccm N (13.5°, 761 mm).

$C_7H_8N_4O_2$. Ber. C 46.67, H 4.44, N 31.11.
Gef. » 46.74, » 4.48, » 31.02.

3-Methylharnsäure.

Einige Gramme des 3-Methyl-4.5-diamino-2.6-dioxypyrimidins werden in einem Mol.-Gew. stark verdünnter Salzsäure gelöst und ein Mol.-Gew. Chlorkohlensäureester und sodann in kleinen Antheilen zwei Mol.-Gew. Natronlauge zugegeben, während die Flüssigkeit kräftig umgeschüttelt wird.

Der Chlorkohlensäureester verschwindet rasch, und dem entsprechend scheidet sich an seiner Stelle das aus der Base und dem Ester unter Salzsäureaustritt entstehende Urethan krystallinisch ab.

Die Verbindung, die in einer Ausbeute von 80 pCt. der theoretisch berechneten entsteht, wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt und erscheint dann in stark glänzenden Prismen von erheblicher Grösse.

0.1044 g Sbst.: 22.9 ccm N (21°, 756 mm).

$C_8H_{12}N_4O_4$. Ber. N 24.56. Gef. N 24.83.

Das Urethan ist in Wasser in der Kälte schwer, in der Hitze leichter löslich, von Alkohol und Aether wird es wenig aufgenommen. Es löst sich leicht in Alkalien und nicht zu verdünnten Mineralsäuren, aber kaum in Essigsäure.

Zur Ueberführung in die 3-Methylharnsäure erhitzt man es einige Stunden auf 230—240°, bis Gewichtsconstanz eingetreten ist, und krystallisirt den kaum gefärbten Rückstand mehrfach aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle um.

Man erhält die methylirte Harnsäure in mikroskopisch kleinen Prismen oder anscheinend rechtwinkligen Tafeln, die ein Molekül Krystallwasser enthalten.

Eine Stickstoffbestimmung der lufttrocknen Substanz ergab:

0.1143 g Sbst.: 28.3 ccm N (23°, 763 mm).

$C_6H_6N_4O_3 + H_2O$. Ber. N 28.00. Gef. N 28.03.

Das Krystallwasser wurde durch Erhitzen der Substanz auf 150° entfernt.

0.8087 g Sbst. verloren bei 150° 0.0720 g an Gewicht.

$C_6H_6N_4O_3 + H_2O$. Ber. H_2O 9.00. Gef. H_2O 8.90.

Analyse des vom Krystallwasser befreiten Körpers:

0.1778 g Sbst.: 0.2577 g CO_2, 0.0563 g H_2O. — 0.1047 g Sbst.: 28.2 ccm N (22.5°, 767 mm).

$C_6H_6N_4O_3$. Ber. C 39.56, H 3.30, N 30.77.
Gef. » 39.53, » 3.52, » 30.73.

Wie mehrfache Bestimmungen ergaben, löst sich die Verbindung in ungefähr 550 Theilen kochenden Wassers. Durch diese geringe Löslichkeit und ihren charakteristischen Krystallwassergehalt unterscheidet sich diese 3-Methylharnsäure scharf von der von Hill dargestellten α-Methylharnsäure, während sie in beiden Beziehungen

Uebereinstimmung zeigt sowohl mit der E. Fischer'schen ζ-Methylharnsäure als auch mit der v. Loeben'schen δ-Methylharnsäure. Doch wurde, wie schon in der Einleitung angegeben ist, noch nicht definitiv festgestellt, mit welcher dieser letzten beiden Säuren die hier in Rede stehende Methylharnsäure identisch ist.

Dass sie als 3-Methylharnsäure aufgefasst werden muss, geht mit völliger Sicherheit aus der Art ihrer Gewinnung hervor.

Theophyllin.

Fein gepulverter, trockner Dimethylharnstoff wird in Portionen von 5 g in einem Becherglase mit der gleichen Gewichtsmenge Cyanessigsäure und etwa 10 g Pyridin versetzt. Durch Erwärmen stellt man zunächst eine homogene Lösung dar, kühlt diese wieder ab und lässt sodann ganz langsam 5 g Phosphoroxychlorid zutropfen. Die Flüssigkeit muss hierbei stets lebhaft bewegt werden und etwa eintretende Ueberhitzung durch zeitweiliges Eintauchen des Gefässes in Eiswasser vermieden werden.

Es resultirt ein brauner Syrup, der auch mit wenig Wasser eine klare Lösung giebt. In derselben ist das bei der Reaction entstandene 1.3-Dimethyl-4-amino-2.6-dioxypyrimidin als salzsaures oder phosphorsaures Salz vorhanden. Um die freie Base zu gewinnen, dampft man die Lösung unter stets erneuertem Zusatz von Ammoniak ein, bis alles Pyridin daraus vertrieben ist, und stellt die ammoniakalische Flüssigkeit sodann zur Krystallisation hin.

Hierbei scheidet sich die Base im Verlaufe einiger Stunden in compacten, meist sehr stark gefärbten Krystallen vollständig ab. Die Gewichtsmenge derselben ist mindestens ebenso gross, meist etwas grösser, als das Gewicht des Dimethylharnstoffs betragen hatte. Trotz ihres dunklen Aussehens genügt einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle, um die Verbindung völlig farblos und rein zu erhalten.

Der Körper ist viel stärker basisch als die entsprechende einfach methylirte Verbindung: er ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem Wasser dagegen leicht löslich. Er scheidet sich beim langsamen Abkühlen der wässrigen Lösung in schön ausgebildeten, glänzenden, säulenförmigen Krystallen ab.

0.1359 g Sbst.: 32 ccm N (18°, 755 mm).

$C_6H_9N_3O_2$. Ber. N 27.10. Gef. N 27.03.

Zur Ueberführung in das Isonitrosoderivat wird der Körper zunächst in heissem Wasser, welches die nöthige Menge Natriumnitrit enthält, aufgelöst. Setzt man darauf zu der Flüssigkeit verdünnte Essigsäure, so färbt sie sich sogleich roth, und es beginnt die Krystallisation der Isonitrosoverbindung. Die Abscheidung des in schönen,

dunkelrothen Täfelchen ausfallenden Körpers ist erst nach etwa 24 Stdn. beendet und die Flüssigkeit ist dann fast farblos geworden.

Die Ausbeute beträgt 11 g aus 10 g des Ausgangsmaterials.

Die Verbindung enthält ein Molekül Krystallwasser. Die Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz ergab:

0.1728 g Sbst.: 0.2261 g CO_2, 0.0828 g H_2O. — 0.1173 g Sbst.: 28.5 ccm N (18°, 762 mm).

$C_6H_8N_4O_3 + H_2O$. Ber. C 35.64, H 4.95, N 27.72.
Gef. » 35.68, » 5.32, » 28.04.

Der Isonitrosokörper ist in kaltem Wasser nur sehr wenig löslich und wird auch in der Siedehitze von Wasser nur in ziemlich geringer Menge aufgenommen. In Alkohol und Aether ist er nahezu unlöslich.

Mit Natronlauge übergossen, geht er in ein ziegelrothes Salz über, das bereits durch Essigsäure wieder zersetzt wird. Die Reduction zum 1.3-Dimethyl-4.5-diamino-2.6-dioxypyrimidin beim Behandeln mit warmem Schwefelammonium erfolgt fast momentan. Man setzt allmählich soviel Schwefelammonium zu, bis die rothen Krystalle des Isonitrosokörpers völlig verschwunden sind, kocht den etwaigen Ueberschuss des Schwefelwasserstoffs weg und filtrirt noch heiss vom Schwefel ab. Durch vorsichtiges Eindampfen des Filtrats, welches das in Wasser leicht lösliche, neue Diamin enthält, gewinnt man dieses in harten, etwas gelb gefärbten Krystallkrusten. Zum Umkrystallisiren der Base eignet sich am besten Alkohol, von dem sie in der Hitze reichlich, in der Kälte dagegen nur wenig gelöst wird. Man erhält so den Körper in feinen Nädelchen, deren Schmelzpunkt bei 209° liegt.

Die Ausbeute an Rohproduct beträgt 80—85 pCt. vom Gewicht der Isonitrosoverbindung.

0.1222 g Sbst.: 34.8 ccm N (20°, 760 mm).

$C_6H_{10}N_4O_3$. Ber. N 32.94. Gef. N 32.58.

Durch Kochen des Diamins mit der mehrfachen Gewichtsmenge 90-procentiger oder auch noch etwas verdünnterer Ameisensäure erhält man sein Formylderivat in glänzenden, in heissem Wasser leicht löslichen Nädelchen.

Eine Stickstoffbestimmung der ein Mal umkrystallisirten Substanz ergab:

0.0949 g Sbst.: 23.6 ccm N (20°, 763 mm).

$C_7H_{10}N_4O_3$. Ber. N 28.43. Gef. N 28.57.

Der Körper schmilzt bei 252° unter Abgabe eines Moleküls Wasser, dabei in Theophyllin übergehend.

Zur Gewinnung dieser letzteren Verbindung in grösserer Menge nimmt man das Erhitzen des Formylkörpers auf 250—260° in einem

Trockenkasten vor und krystallisirt den Rückstand aus Wasser um. Man erhält das Theophyllin aus dem Formylkörper in einer Ausbeute, die etwa 60 pCt. der theoretisch berechneten entspricht.

Man braucht zur Gewinnung des Theophyllins den Formylkörper nicht erst für sich darzustellen, sondern kann auch auf folgende Weise verfahren:

Man kocht einige Gramme des 1.3-Dimethyl-4.5-diamino-2.6-dioxypyrimidins mehrere Stunden mit Ameisensäure, dampft auf dem Wasserbade ein und bringt den Rückstand in einem Schwefelsäure- oder Luft-Bade zum Schmelzen.

Das so gewonnene Product ist aber stark gefärbt und muss erst in wässriger Lösung wiederholt mit Thierkohle behandelt werden, ehe es völlig weiss erhalten wird.

Die Analyse des bei 150° getrockneten synthetischen Theophyllins ergab:

0.2047 g Sbst.: 0.3479 g CO_2, 0.0871 g H_2O. — 0.0053 g Sbst.: 25.6 ccm N (19°, 762 mm).

$C_7H_8N_4O_2$. Ber. C 46.66, H 4.44, N 31.11.
Gef. » 46.35, » 4.73, » 30.97.

Der Schmelzpunkt der Base lag bei 264°. Sie gab beim Eindampfen mit Chlorwasser den nach Kossel für das Theophyllin charakteristischen scharlachrothen Rückstand, der sich auf Zusatz von Ammoniak violet färbte.

Caffeïn.

Während die zuletzt beschriebene Formylverbindung in absol. Alkohol auch in der Hitze schwer löslich ist, wird sie von Natriumäthylat enthaltendem Alkohol leichter aufgenommen. Beim Abkühlen einer solchen Lösung scheidet sich das Natriumsalz des Körpers als krystallinisches Pulver ab.

Kocht man eine unter Zusatz eines Mol.-Gew. Natriumäthylat hergestellte, absol. alkoholische Lösung des Formylkörpers, die am besten so verdünnt genommen wird, dass eine Ausscheidung des Natriumsalzes, in gelinder Wärme wenigstens, nicht erfolgt, einige Stunden mit einem kleinen Ueberschuss von Jodmethyl am Rückflusskühler, so bildet sich Caffeïn. Es tritt also nicht nur Ersatz eines Wasserstoffatomes durch Methyl ein, sondern gleichzeitig erfolgt Ringschluss unter Abspaltung eines Mol. Wasser.

Man erhält das Caffeïn durch Einengen der Flüssigkeit in den charakteristischen, langen, seideglänzenden Nadeln.

Zur Analyse wurde das Product ein Mal aus Alkohol umkrystallisirt und bei 150° getrocknet. Eine Probe desselben schmolz gleichzeitig mit einer Probe natürlichen Caffeïns bei 228—229°.

0.1884 g Sbst.: 0.3418 g CO_2, 0.0865 g H_2O. — 0.1154 g Sbst.: 29 ccm N (20°, 761 mm).

$C_8H_{10}N_4O_2$. Ber. C 49.48, H 5.15, N 28.86.
Gef. » 49.48, » 5.10, » 28.80.

Durch Bromirung des synthetischen Productes wurde ein durch seine Krystallform und seinen bei 206° liegenden Schmelzpunkt als Bromcaffein charakterisirtes Product erhalten.

1.3-Dimethylharnsäure.

Zur Ueberführung in das Urethan wird das Dimethyldiaminodioxypyrimidin in warmem Wasser gelöst und die Lösung mit der nöthigen Menge Chlorkohlensäureester versetzt. Sodann fügt man in kleinen Antheilen die zur Bindung der Salzsäure erforderliche Menge Natronlauge hinzu, wobei man die Flüssigkeit nach dem jedesmaligen Zusetzen der Lauge kräftig durchschüttelt.

Die Reaction tritt unter lebhafter Erwärmung ein, und der Chlorkohlensäureester wird rasch verbraucht. Ist er völlig verschwunden, so wird die Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingeengt und zur Krystallisation hingestellt.

Das Urethan scheidet sich so allmählich in gut ausgebildeten Prismen ab, deren Gewicht ungefähr gleich ist dem des zur Reaction verwandten Diamins.

Der neue Körper ist in warmem Wasser sehr leicht und auch in kaltem Wasser beträchtlich löslich. Von Alkohol wird er in der Wärme leicht, dagegen nur wenig in der Kälte aufgenommen, weshalb man ihn am besten durch Umkrystallisiren aus diesem Lösungsmittel reinigt.

0.1160 g Sbst.: 23.3 ccm N (19°, 759 mm).

$C_9H_{14}N_4O_4$. Ber. N 23.14. Gef. N 23.08.

Die Verbindung schmilzt bei 206—207°, indem Alkohol abgespalten und die schon von E. Fischer und L. Ach synthetisch gewonnene 1.3-Dimethylharnsäure gebildet wird. Die aus Wasser umkrystallisirte Verbindung enthält wie die E. Fischer'sche 1 Mol. Krystallwasser, welches bei 110° entweicht.

Eine Stickstoffbestimmung der lufttrocknen Substanz ergab:

0.1156 g Sbst.: 26.6 ccm N (22°, 754 mm).

$C_7H_8N_4O_3 + H_2O$. Ber. N 26.17. Gef. N 25.86.

0.6013 g verloren bei 110° 0.0504 g an Gewicht.

$C_7H_8N_4O_3 + H_2O$. Ber. H_2O 8.41. Gef. H_2O 8.38.

Die Analyse der vom Krystallwasser befreiten Substanz lieferte folgende Zahlen:

0.1734 g Sbst.: 0.2733 g CO_2, 0.0644 g H_2O. — 0.1111 g Sbst.: 27.5 ccm N (19°, 761 mm).

$C_7H_8N_4O_3$. Ber. C 42.86, H 4.07, N 28.57.
Gef. » 42.98, » 4.12, » 28.51.

Die Verbindung ist in heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem dagegen schwer löslich. Ammoniak löst sie leicht; die concentrirte ammoniakalische Lösung scheidet, wie auch E. Fischer angiebt, beim Abkühlen das Ammoniumsalz in feinen Nädelchen aus. Nach dem Wegkochen des Ammoniaks fällt die Dimethylharnsäure selbst wieder aus.

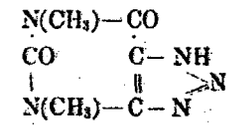
Azimid.

Versetzt man eine Lösung des Dimethyldiaminodioxypyrimidins in genau 1 Mol.-Gew. Salzsäure mit 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit, so tritt nur geringe Gasentwickelung ein, während die Flüssigkeit sich dunkel färbt und allmählich ein Niederschlag sich ausscheidet. Derselbe ist ziemlich schwer löslich in Wasser, noch schwerer in Alkohol. Durch Zusatz von verdünnten Säuren oder Alkalien wird die Löslichkeit des Körpers in Wasser nicht merklich vermehrt. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man die Verbindung in farblosen Prismen, die für die Analyse bei 120° getrocknet wurden.

0.1010 g Sbst.: 34.5 ccm N (20°, 753 mm).

$C_5H_7N_5O_2$. Ber. N 38.45. Gef. N 38.86.

Wie aus diesen Zahlen sich ergiebt, ist der Körper unter Austritt von 2 Mol. Wasser aus dem Diamin und der salpetrigen Säure entstanden und ist jedenfalls als ein Azimid aufzufassen, dem die Formel:



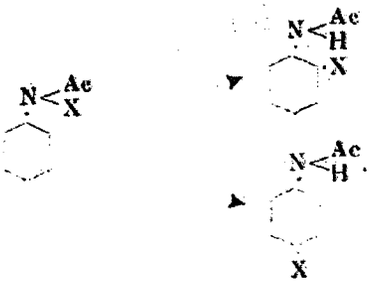
zukommt.

Bei obigen Versuchen habe ich mich der ebenso eifrigen, wie geschickten Beihülfe des Hrn. Dr. Felix Heinemann erfreut, wofür ich demselben auch an dieser Stelle besten Dank sage.

501. F. D. Chattaway, K. J. P. Orton und B. C. T. Evans: Ueber substituirte Stickstoff-Chloride und -Bromide, welche sich vom *o*-, *m*- und *p*-Nitroacetanilid herleiten.

(Eingegangen am 26. October.)

In früheren Mittheilungen[1]) haben wir die Stickstoff-Chloride und -Bromide einer Reihe von Aniliden beschrieben, welche sich von verschiedenen Chlor- und Brom-Anilinen, sowie von *o*- und *p*-Toluidin ableiten. Wir haben nunmehr die Chlor- und Brom-Amino-Derivate untersucht, die aus den drei Nitroacetaniliden erhältlich sind, um festzustellen, ob die Nitrogruppe irgend welchen Einfluss auf den Verlauf der charakteristischen intramolekularen Umlagerung ausübt, welche diese Verbindungen erleiden, d. h. auf die Wanderung des Halogenatoms vom Stickstoff zum *o*- oder *p*-Kohlenstoffatom des Ringes:



Als Resultat unserer Versuche ergab sich, dass die intermolekulare Umlagerung am glattesten verläuft, wenn man die Lösung des Chlor- oder Brom-Amino-Derivats in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt. In dem Maasse, wie die Umlagerung fortschreitet, krystallisirt das substituirte Anilid aus, und zwar ist die Ausbeute praktisch quantitativ. Diese Methode erwies sich anwendbar auf alle von uns untersuchten Derivate des Acetanilids, in welchen die *m*- oder *p*-Stellung, sowie auch beide besetzt sind, und auf solche Bromamino-Derivate der Acetanilide, in welchen eine *o*- und die *p*-Stellung durch Halogene substituirt sind. Hierbei ist jedoch zu bemerken, dass die Chloraminoderivate der letzteren Art mit Eisessig im zugeschmolzenen Rohr auf Temperaturen von 130—140° erhitzt werden müssen. Die Ausbeute an 2.4.6-substituirtem Acetanilid ist unter diesen Bedingungen niemals quantitativ, aber immer noch zufriedenstellend.

[1]) Journ. Chem. Soc. 75, 1047; 77, 134, 789, 797, 800; diese Berichte 32, 3573.

Die Derivate der *o*- und *p*-Acettoluide lagern sich in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur alle verhältnissmässig leicht um; auf diesem Wege können auch die Chloraminoderivate des 5-Chlor-*o*-acettoluids und des 3-Chlor-*p*-acettoluids, in welchen beiden Substanzen die Stellungen 2 und 4 des Ringes besetzt sind, in die betreffenden Dichlortoluide umgelagert werden.

Ist eine Nitrogruppe vorhanden, so vollzieht sich die intramolekulare Umlagerung schwieriger. Die Derivate des *m*- und *p*-Nitroacetanilids wandeln sich, wenn sie in Eisessiglösung bei der Temperatur des Laboratoriums stehen bleiben, nur sehr langsam in Chlornitro-acetanilide um, während zu gleicher Zeit in beträchtlichem Umfange eine Hydrolyse Platz greift, als deren Producte die Stammsubstanzen auftreten. Acetylchloramino- und Acetylbromamino-*o*-Nitrobenzol lagern sich unter diesen Bedingungen nicht um; erwärmt man aber unter schwach angesäuertem Wasser, so lassen sich 2-Nitro-4-chlor-anilin, bezw. 2-Nitro-4-brom-anilin gewinnen.

Die Umlagerung dieser Chlor- und Brom-Amino-Derivate wird des Weiteren durch den Umstand complicirt, dass keine dieser Verbindungen, sobald eine Nitrogruppe vorhanden ist, im zugeschmolzenen Rohr weder für sich, noch mit Eisessig erhitzt werden kann, ohne dass tiefgreifende Zersetzungen eintreten. Dem zu Folge sind wir nicht im Stande gewesen, die Methode zur Darstellung des 2.6-Dichlor-4-nitro- oder 2.6-Dibrom-4-nitro-Acetanilids aus dem Acetylchloramino-2-chlor-4-nitrobenzol, bezw. Acetylbromamino-2-brom-4-nitrobenzol zu verwerthen.

Experimentelles.

Acetylchloramino-2-nitrobenzol, $NO_2.C_6H_4.NCl.COCH_3$, scheidet sich aus, wenn überschüssige Chlorkalklösung zu einer Lösung von *o*-Nitroacetanilid in Eisessig hinzugefügt wird. Es krystallisirt aus einer Mischung von Chloroform und Petroläther in hellgelben, kurzen, vierseitigen, von Domen begrenzten Prismen, die bei 80° schmelzen. Das am Stickstoff haftende Halogen wurde bestimmt durch Titration der Jodmenge, welche aus einer angesäuerten Jodkaliumlösung durch die Verbindung in Freiheit gesetzt wurde.

0.3029 g Sbst.: 28.5 ccm $^n/_{10}$-Jodlösung.

$C_8H_7O_3N_2Cl$. Ber. Cl (am Stickstoff) 16.52. Gef. Cl 16.67.

Selbst nach 10 Wochen veranlasste das Zufügen von Wasser zu der Eisessiglösung noch die Abscheidung von unverändertem Stickstoffchlorid. In dieser Stabilität gleicht die Substanz dem Acetylchloramino-*o*-chlorbenzol. Beim Lösen in verdünnter Essigsäure erfolgt schnell eine Hydrolyse, welche *o*-Nitroacetanilid vom Schmp. 78° liefert. Erwärmt man unter Wasser, dem 2—3 Tropfen Säure hinzugefügt wurden, so tritt Zersetzung ein; nach 2—3 Stdn.

war von dem ursprünglichen Chloramino-Derivat nichts mehr vor-

aus dem Filtrat schied sich beim Verdünnen 2-Nitro-4-chloranilin in orangefarbenen Nadeln ab, die bei 116° schmolzen. Die saure Mutterlauge enthielt *o*-Nitranilin.

Acetylbromamino-2-nitrobenzol, $NO_2.C_6H_4.NBr.COCH_3$, wurde erhalten durch Schütteln einer Chloroformlösung von *o*-Nitroacetanilid mit einer Lösung von unterbromiger Säure, der Kaliumbicarbonat hinzugefügt war. Aus Chloroform-Petroläther krystallisirt es in glänzenden, gelben, vierseitigen Prismen, die bei 141° schmelzen. Erhält man die Substanz kurze Zeit auf dieser Temperatur, so zersetzt sie sich unter Gasentwickelung.

0.3038 g Sbst.: 23.5 ccm $^n/_{10}$-Jodlösung.

$C_8H_7O_3N_2Br$. Ber. Br (am Stickstoff) 30.86 Gef. Br. 30.92.

In Essigsäure tritt unter Abgabe von Brom langsame Hydrolyse ein. Durch Erhitzen mit angesäuertem Wasser können 25—30 pCt. in 2-Nitro-4-brom-anilin vom Schmp. 110° umgewandelt werden.

0.3618 g Sbst.: 27.8 ccm $^n/_{10}$-Jodlösung.

$C_8H_7O_3N_2Br$. Ber. Br (am Stickstoff) 30.86. Gef. Br 30.72.

In Eisessiglösung wandelt die Verbindung sich innerhalb weniger Tage um. Als nach der Hydrolyse mittels Schwefelsäure im Dampfstrom destillirt wurde, schied die hinterbleibende saure Flüssigkeit beim Abkühlen feine Kryställchen ab, die bei 130° schmolzen und durch Acetyliren ein bei 143° schmelzendes Anilid lieferten. Diese Substanz war unzweifelhaft 3-Nitro-4-bromanilin. Im Destillat waren nur geringe Mengen von Anilinen vorhanden. Die Masse schmolz unscharf bei 90° und war augenscheinlich ein Gemisch. Reines 3-Nitro-6-bromanilin schmilzt bei 140°. Bei der directen Bromirung von *m*-Nitroacetanilid wird das *o*-Bromderivat nur in sehr geringer Menge erhalten.

Acetylchloramino-4-nitrobenzol, $NO_2.C_6H_4.NCl.COCH_3$, krystallisirt in gelben Platten oder Prismen vom Schmp. 110—111°.

0.2782 g Sbst.: 0.1850 g AgCl. — 0.2643 g Sbst.: 24.9 ccm $^n/_{10}$-Jodlösung.

$C_8H_7O_3N_2Cl$. Ber. Cl (am Stickstoff) 16.52. Gef. Cl 16.44, 16.70.

Bleibt das Stickstoffchlorid in essigsaurer Lösung stehen, so wandeln sich etwa 50 pCt. desselben in 2-Chlor-4-nitroacetanilid vom Schmp. 143° um. Während dieser Umlagerung tritt auch eine ziemlich umfangreiche Hydrolyse ein und scheidet sich *p*-Nitroacetanilid ab, während das Chlorderivat in Lösung bleibt.

Erwärmt man mit sehr verdünnten Säuren, so wird die Hydrolyse zum Hauptvorgang, aber gleichzeitig bildet sich ein gewisser Betrag von 2-Chlor-4-nitro-acetanilid.

Kocht man das Stickstoffchlorid mit Sodalösung, so wird es schnell in *p*-Nitroacetanilid übergeführt. Aus dem röthlichen Reactionsproduct zieht Benzol auch eine kleine Menge 4.4'-Dinitroazobenzol aus.

Löst man das Acetylchloramino-4-nitrobenzol in wenig Alkohol, so tritt sofort der Geruch nach Aethylhypochlorit auf, und bald beginnen weisse Nadeln von regenerirtem *p*-Nitroacetanilid sich abzuscheiden. In verdünntem Alkohol vollzieht sich die Reaction nicht so schnell.

Acetylchloramino-2-chlor-4-nitro-benzol, $NO_2.C_6H_3Cl.NCl.COCH_3$,

bildet hellgelbe, abgeflachte, reguläre Prismen vom Schmp. 106°.

0.2478 g Sbst.: 20 ccm $^n/_{10}$-Jodlösung.

$C_8H_6O_3N_2Cl_2$. Ber. Cl (am Stickstoff) 14.23. Gef. Cl 14.30.

Es gelang unter keinen Umständen, die Substanz in 2.6-Dichlor-4-nitroacetanilid umzulagern.

Acetylchloramino-2.6-dichlor-4-nitro-benzol,
$NO_2.C_6H_2Cl_2.NCl.COCH_3$,

krystallisirt aus Chloroform und Petroläther in ganz hellgelben, vierseitigen Prismen, die häufig von Domen begrenzt sind und bei 103° schmelzen.

0.2576 g Sbst.: 18.1 ccm $^n/_{10}$-Jodlösung.

$C_8H_5O_3N_2Cl_3$. Ber. Cl (am Stickstoff) 12.50. Gef. Cl 12.45.

Acetylbromamino-4-nitrobenzol, $NO_2.C_6H_4.NBr.COCH_3$, bildet glänzende, gelbe Prismen, die bei 148° schmelzen.

0.2359 g Sbst.: 18.2 ccm $^n/_{10}$-Jodlösung.

$C_8H_7O_3N_2Br$. Ber. Br (am Stickstoff) 30.86. Gef. Br 30.84.

Die Lösung in Eisessig zersetzt sich innerhalb weniger Tage; unter Abgabe von Brom wird als Product der Hydrolyse *p*-Nitroacetanilid abgeschieden, während die Mutterlauge 2-Brom-4-nitroacetanilid vom Schmp. 129° [1]) enthält, dessen Menge mehr als 50 pCt. des ursprünglichen Stickstoffbromids beträgt.

Acetylbromamino-2-brom-4-nitro-benzol,
$NO_2.C_6H_3Br.NBr.COCH_3$,

krystallisirt in hellgelben, verzwillingten Prismen, die bei 151° unter Zersetzung schmelzen.

0.3412 g Sbst.: 20.2 ccm $^n/_{10}$-Jodlösung.

$C_8H_6O_3N_2Br_2$. Ber. Br (am Stickstoff) 23.65. Gef. Br 23.67.

Acetylbromamino-2.6-dibrom-4-nitro-benzol,
$NO_2.C_6H_2Br_2.NBr.COCH_3$,

bildet kleine, unregelmässige Prismen von hellgelber Farbe, die bei 156° unter Zersetzung schmelzen. Erhält man die Substanz bei der Schmelztemperatur, so schäumt sie auf und verwandelt sich in eine theerige Masse.

0.3832 g Sbst.: 18.4 ccm $^n/_{10}$-Jodlösung.

$C_8H_5O_3N_2Br_3$. Ber. Br (am Stickstoff) 19.17. Gef. Br 19.20.

Nitrirung des *o*- und *p*-Chloranilins.

Im Verlaufe dieser Untersuchung hatten wir zu Vergleichszwecken mehrere Nitroderivate der obigen Aniline darzustellen; wir fanden, dass die folgenden Methoden gute Ausbeuten an leicht zu reinigenden Producten geben:

Beilstein und Kurbatow [2]) nitrirten *o*-Chloracetanilid mit einer Mischung von 15 Thln. Salpetersäure und 20 Thln. Schwefelsäure. Als Hauptproduct erhielten sie 2-Chlor-5-nitro-acetanilid, neben geringen Mengen von 2-Chlor-4-nitro-acetanilid.

Wir fanden, dass Letzteres leicht zu erhalten ist, wenn man *o*-Chlor-acetanilid bei 0° mit rauchender Salpetersäure (spec. Gew. 1.52) behandelt. Das Anilid ist nach einmaligem Umkrystallisiren

[1]) Diese Berichte 33, 2398. [2]) Ann. d. Chem. 182, 98.

aus Alkohol rein und schmilzt dann bei 143°. Die Hydrolyse gab das zugehörige Anilin vom Schmp. 107°.

Wird *o*-Chloranilin nach der Methode von Nölting und Collin[1]) nitrirt, d. h. durch Zufügen der berechneten Menge Salpetersäure (spec. Gew. 1.5), welche in überschüssiger Schwefelsäure gelöst ist, zu einer eiskalten Lösung des o-Chloranilins in seinem 10-fachen Gewicht Schwefelsäure, so bildet sich ausschliesslich 2-Chlor-5-nitro-anilin. Man giesst die saure Lösung des Reactionsproductes auf Eis und neutralisirt mit Ammoniak. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Benzol + Ligroïn wird das Anilin rein erhalten und zeigt dann den Schmp. 117°.

2-Nitro-4-chlor-acetanilid, $NO_2.C_6H_3Cl.NH.COCH_3$.

Beilstein und Kurbatow (l. c.) nitrirten *p*-Chloracetanilid mit rauchender Salpetersäure, isolirten aber das Anilid nicht. In reinem Zustand ist das 2-Nitro-4-chlor-acetanilid durch einmaliges Umkrystallisiren des Nitrirungsproductes aus Alkohol erhältlich, aus welchem Solvens es sich in glänzenden, gelben Nadeln vom Schmp. 104° abscheidet.

0.2089 g Sbst.: 0.1378 g AgCl.

$C_8H_7O_3N_2Cl$. Ber. Cl 16.52. Gef. Cl 16.31.

Es löst sich leicht in heisser, concentrirter Kalilauge unter sofortiger Verseifung zu dem bei 116° schmelzenden 2-Nitro-4-chloranilin.

3-Nitro-4-chlor-acetanilid, $NO_2.C_6H_3Cl.NH.COCH_3$,

wurde von Claus und Stiebel[2]) durch Nitriren von *p*-Chloranilin nach der Methode von Nölting und Collin gewonnen. Wir fanden, dass das Anilin leicht gereinigt werden kann durch Extrahiren des Nitrirungsproductes mit Salzsäure, Fällen mit Ammoniak und Umkrystallisiren aus Wasser. Es scheidet sich alsdann in gelben, abgeflachten Prismen von 5—6 cm Länge ab, welche bei 103° schmelzen. Beim Acetyliren bildet sich ein Anilid, welches aus Alkohol in langen, schwach gelben Nadeln krystallisirt, die bei 145° schmelzen.

0.1498 g Sbst.: 0.1003 g AgCl.

$C_8H_7O_3N_2Cl$. Ber. Cl 16.52. Gef. Cl 16.55.

Claus und Stiebel beschreiben ein von ihnen nicht analysirtes Anilid, das den Schmp. 99—100° besass.

Chem. Laborat. St. Bartholomews Hospital and College. London.

[1]) Diese Berichte 17, 266. [2]) Diese Berichte 20, 1379.

502. H. v. Soden und W. Rojahn: Ueber das Vorkommen des Phenyläthylalkohols in Rosenölen.

(Eingegangen am 18. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Harries.)

Wir haben im Juni dieses Jahres[1]) zuerst den Nachweis geliefert, dass das in den deutschen Rosenblüthen vorkommende ätherische Oel reichliche Mengen Phenyläthylalkohol enthält. In dem aus den Rosenblüthen mit Dampf destillirten Oel ist trotzdem nur sehr wenig von dieser aromatischen Verbindung vorhanden. Es gelang uns leicht, diesen scheinbaren Widerspruch aufzuklären: Der Phenyläthylalkohol geht bei der Rosendestillation in Folge seiner bedeutenden Wasserlöslichkeit fast vollständig in das Destillationswasser über, welchem er durch Ausschütteln mit Aether entzogen werden kann.

Nach unserer Schätzung enthält das in den deutschen Rosen enthaltene ätherische Oel erheblich mehr als 30 pCt. an Phenyläthylalkohol.

Unsere Entdeckung wurde kurze Zeit darauf durch H. Walbaum[2]) bestätigt, welcher durch Extraction von trocknen wie frischen Rosenblüthenblättern mit Aether bezw. Petroläther ein in der Hauptsache aus Phenyläthylalkohol bestehendes flüssiges Oel isolirte. Augenscheinlich in Folge des Umstandes, dass trockne Rosenblätter viel, das aus frischen Rosen destillirte Oel hingegen nur Spuren Phenyläthylalkohol enthielt, hat H. Walbaum[3]) die Hypothese aufgestellt, dass, analog der Entstehung des Indols in welkenden Jasminblüthen nach A. Hesse[4]), auch die Bildung des Phenyläthylalkohols hauptsächlich erst beim Trocknen der Rosenblätter vor sich gehe. Da diese Verhältnisse in Folge unserer Untersuchungen klar gestellt worden sind, so kann wohl bis auf Weiteres die genannte Hypothese als hinfällig angesehen werden. Auch die »auffallende Erscheinung«, dass Phenyläthylalkohol im gewöhnlichen Rosenöl nur spurenweise, in Extractionsölen hingegen vorwiegend enthalten sei, welche nach H. Walbaum und K. Stephan[5]) »noch der Aufklärung bedürfe«, ist unseres Erachtens im Princip durch obige Untersuchungen völlig aufgeklärt.

Die letztgenannten Autoren haben in ihrer Arbeit (loc. cit.) das bedeutende Quantum von 11 Kilo deutschen Rosenöls untersucht und aus demselben nur so minimale Mengen Phenyläthylalkohol im unreinen Zustande isoliren können, dass sie, von einer Analyse Abstand nehmend, sich zum Nachweis desselben mit der Bestimmung des Schmelzpunktes seines Phenylurethans begnügen mussten. Wir konnten

[1]) Diese Berichte 33, 1720. [2]) Diese Berichte 33, 2299; s. auch 1903.
[3]) Diese Berichte 33, 1904. [4]) Diese Berichte 33, 2308.
[5]) Diese Berichte 33, 2308.

bekanntlich früher erheblich grössere (wenn auch procentual kleine) Mengen dieses Alkohols mit sehr verdünnter Natronlauge aus deutschem Rosenöl ausschütteln. Es ist daher die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen, dass der Phenyläthylalkohol im Rosenöl zum Theil auch im veresterten Zustand vorkommt; die Behandlung mit verdünnter Natronlauge könnte dann eine mehr oder weniger vollkommene Verseifung bewirkt haben.

Da übrigens H. Walbaum und K. Stephan in ihrer Abhandlung (1. October publicirt) bemerken, dass durch ihre Arbeit der Phenyläthylalkohol im deutschen Rosenöl »neu« aufgefunden sei, so erscheint es uns, um Irrthümern vorzubeugen, nicht überflüssig, an dieser Stelle zu betonen, dass wir zuerst das Vorkommen und den Nachweis des Phenyläthylalkohols im deutschen Rosenöl in diesen Berichten (25. Juni 1900) veröffentlicht haben [1]).

In unserer ersten Abhandlung hatten wir die Absicht ausgesprochen, auch andere, durch »Extraction« der Blüthen gemachte Rosenpräparate, welche grössere Mengen Phenyläthylalkohol enthalten müssen, auf ihren Gehalt an Letzterem zu untersuchen. Im Folgenden theilen wir die Untersuchung zweier französischen Handelsproducte mit: Einer durch Maceration frischer Rosen mit warmem Fett gewonnenen Rosenpomade der Firma Tombarel frères in Grasse und eines von L. Pillet (Société des parfums purs) durch Extraction frischer Rosenblüthen mit einem flüchtigen Lösungsmittel gewonnenen, als »Rose pure« bezeichneten Oeles.

Untersuchung der Rosenpomade von Tombarel frères.

Um aus der Rosenpomade die flüchtigen Riechstoffe zu gewinnen, wurde dasselbe Verfahren angewandt, welches A. Hesse früher [2]) zur Isolirung des ätherischen Jasminblüthenöles aus Jasminpomade mit Erfolg benutzte. 5.5 kg Pomade gaben auf diese Weise 31 g mit Wasserdampf flüchtiges Oel (Ausbeute 0.56 pCt.), hiervon waren 8 g (spec. Gewicht bei 15° 0.902) direct, 23 g (spec. Gewicht bei 15° 0.986) aus dem Destillationswasser durch Ausschütteln mit Aether gewonnen. Das »Wasseröl« wurde in der früher (l. c.) beschriebenen Weise mit 4-procentiger Natronlauge mehrere Male ausgeschüttelt, und der in Lösung gegangene Phenyläthylalkohol ausgeäthert. Derselbe betrug 46.5 pCt. (!) des gesammten ätherischen Rosen-

[1]) Auch bezüglich des *l*-Citronellols ist die Angabe von H. Walbaum und K. Stephan »neu aufgefunden« doch wohl zu weitgehend, denn A. Hesse hat bereits im Jahre 1894 (Journ. für prakt. Chemie, 50, 478) auf das Vorkommen eines neuen, vom Geraniol verschiedenen Alkohols (Rhodinol) im deutschen Rosenöl, der sich bei späterer Untersuchung als mit *l*-Citronellol identisch erwies, hingewiesen. Heine & Co.

[2]) Diese Berichte 32, 566.

pomadenöles, hatte ein spec. Gewicht von 1.0192 bei 15° und siedete in der Hauptsache bei 218 — 220° (spec. Gewicht 1.0215 bei 15°). Er gab mit Essigsäureanhydrid den charakteristisch riechenden Essigester und, durch Chromat und Schwefelsäure oxydirt, mit Leichtigkeit den bei 28° schmelzenden Phenylessigsäurephenyläthylester. Die aus Letzterem durch Verseifung gewonnene Phenylessigsäure schmolz bei 75—76°. Zum Ueberfluss wurde noch das entsprechende Phenylurethan (Schmp. gef. 78—79°) dargestellt und analysirt:

$C_{15}H_{15}O_2N$. Ber. C 74.69, H 6.22.
Gef. » 74.61, » 6.32.

Untersuchung von »Rose pure« von L. Pillet [1]).

Von dem eigenthümlich angenehm rosenartig riechenden, dickflüssigen, braungelben Oel (spec. Gewicht 0.947 bei 15°) wurden 40 g so lange mit Wasserdämpfen destillirt (mehrere Tage), bis das Destillationswasser fast geruchlos überging. Das direct erhaltene, abgeheberte Oel wog 10 g = 25 pCt. (spec. Gewicht 0.867 bei 15°), das aus dem Destillationswasser ausgeätherte »Wasseröl« 6 g = 15 pCt. (spec. Gewicht 0.988 bei 15°). Der aus dem »Wasseröl« wie oben mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelte Phenyläthylalkohol betrug 25 pCt. des gesammten ätherischen Oeles. Siedepunkt hauptsächlich 216—220° (spec. Gewicht 1.0215 bei 15°). Schmelzpunkt des durch Oxydation erhaltenen Phenylessigsäurephenyläthylesters 28°, der Phenylessigsäure 75—76°.

Es enthielten demnach sämmtliche, bis jetzt von uns untersuchte Rosendestillate, gleichgültig auf welchem Wege die in ihnen enthaltenen Riechstoffe zuerst den frischen Rosenblüthen entzogen waren, reichliche Mengen (circa 25—45 pCt.) Phenyläthylalkohol. Dieses Ergebniss bestätigt unsere zuerst ausgesprochene Behauptung, dass der Phenyläthylalkohol ein normaler, in reichlicher Menge vorhandener Bestandtheil des ätherischen Oeles der Rosen ist.

Schliesslich haben wir auch im bulgarischen (türkischen) Rosenöl kleine Mengen Phenyläthylalkohol auffinden können. 30 g des vom »Stearopten« befreiten Oeles wurden im Vacuum bei 8—10 mm Druck fractionirt und die zwischen 93—100° siedende Hauptfraction (ca. 20 g) in üblicher Weise mit verdünnter Natronlauge und so weiter behandelt. Es wurden ca. 0.2 g unreiner Phenyläthylalkohol isolirt, welcher durch sein eigenartig riechendes Acetat und seinen bei 28° schmelzenden Phenylessigsäurephenyläthylester charakterisirt wurde.

Leipzig, den 17. October 1900.

Laboratorium von Heine & Co.

[1]) Reinheit von L. Pillet garantirt.

503. F. Kehrmann: Ueber den Zusammenhang zwischen Constitution der Hydrochinone und deren Tendenz zur Chinon-Bildung.

(Eingeg. am 19. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Hr. Hugo Kauffmann[1]) beschäftigt sich im Verlaufe seiner interessanten Versuche über den Zusammenhang zwischen Leuchtvermögen von Dämpfen organischer Substanzen, welche der Einwirkung von Tesla-Schwingungen ausgesetzt sind, und deren chemischem Charakter auch mit meiner Theorie über die Tendenz zur Chinon-Bildung.

Während er im Allgemeinen meiner Auffassung beipflichtet, glaubt er doch einen mir untergelaufenen Irrthum entdeckt zu haben, insofern ich sage, dass mir Ausnahmen nicht bekannt seien.

Ich hatte mich wie folgt ausgedrückt[2]):

»Die Oxydationskraft der Chinone, d. h. ihre Neigung unter Wasserstoffaufnahme in Hydrochinone überzugehen, ist bekanntlich um so grösser, je niedriger homolog und je negativer substituirt dieselben sind.

Gerade umgekehrt wächst die Oxydirbarkeit der Hydrochinone sowohl mit der Molekülgrösse, wie mit der Anhäufung relativ positiver Substituenten im Molekül derselben.«

Kauffmann glaubt nun, dass die von Graebe[3]) entdeckte, von mir angeführte Wechselwirkung zwischen Tetrachlorhydrochinon und Trichlorchinon meiner Regel widerspreche, da Ersteres, obwohl negativer substituirt als Letzteres, doch von diesem zu Chloranil oxydirt wird. Dabei übersieht er aber zunächst, dass meine Regel sich nicht allein auf den Negativitätsgrad, sondern auch auf die Molekül-Grösse bezieht. Mit Rücksicht auf Letztere herrscht vollkommene Uebereinstimmung zwischen Theorie und Thatsache, da das Molekül des Tetrachlorhydrochinons grösser ist als dasjenige des Trichlorchinons.

Zweitens kann man aber die Frage aufwerfen, ob denn wirklich Tetrachlorhydrochinon negativer substituirt sei als Trichlorhydrochinon. Da wissen wir nun zunächst, dass der negative Charakter der Halogene in den aromatischen Verbindungen im Allgemeinen stark abgeschwächt erscheint. Dieselben schliessen sich als Substituenten vielfach der positiven Klasse an und dirigiren neu-

[1]) Untersuchungen über das Ringsystem des Benzols, diese Berichte 33, 1725.

[2]) Diese Berichte 31, 979. [3]) Ann. d. Chem. 263, 22.

eintretende Gruppen genau so, wie es Hydroxyl, Amid und Alkyl thun, in Ortho- resp. Para-Stellung.

In Uebereinstimmung damit steht, dass die Halogenaniline und Halogenphenole nur unwesentlich weniger basisch resp. saurer sind, als Anilin und Phenol.

Ob aber der Eintritt von Halogen in das stark negative Chinon dessen Negativitäts-Grad merklich zu erhöhen vermag, ist sehr zweifelhaft. Möglicher Weise ist sogar das Gegentheil richtig, wenigstens bei Brom und Jod. Man kann dieses aus dem optischen Verhalten der Halogenchinone schliessen.

Während die chlorirten Chinone gelb sind und in der Nuance nicht merklich von der Stammsubstanz abweichen, sind die entsprechenden Bromchinone deutlich orangegelb und die Jodchinone sogar ziegelroth bis granatroth gefärbt. Brom und Jod wirken demnach in gleicher Richtung absorptionsverschiebend wie positive Substituenten.

Die Sache liegt daher beim Tetrachlorhydrochinon wohl so, dass in Folge der sehr geringfügigen Beeinflussung des Negativitäts-Grades die Vergrösserung des Moleküls den Ausschlag giebt.

Ich glaube also doch nicht geirrt zu haben, als ich den soeben besprochenen Fall als Bestätigung meiner Regel anführte.

Genf, 24. Juli 1900. Universitätslaboratorium.

504. F. Kehrmann und Gregoire Barche: Ueber Synthesen von Oxazin- und Azin-Derivaten mittels Acetaminonaphtalinsäure.

(Eingeg. am 19. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

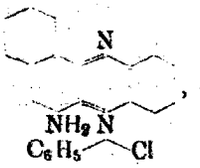
Allgemeines.

Wir haben das leicht zugängliche 3-Acetamino-2-oxy-1.4-naphtochinon[1]) aus zwei Gründen als Ausgangspunkt zu synthetischen Versuchen gewählt.

Einerseits hofften wir daraus mit *o*-Aminophenol ein früher[2]) beschriebenes Aminophenonaphtoxazon von unbekannter Stellung der Amino-Gruppe zu erhalten und so dessen Constitution festzustellen,

[1]) Journ. für prakt. Chem. (II) 40, 183.
[2]) Diese Berichte 30, 2130.

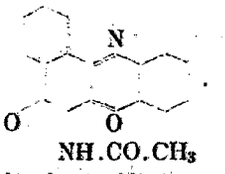
andererseits zielten unsere Versuche auf die Synthese des Isorosindulins der folgenden Formel hin,



welches früher[1]) aus dem 3-Acetamino-β-naphtochinon nicht hatte erhalten werden können.

Während uns die Lösung des erstgenannten Problems keinerlei Schwierigkeiten bereitete, ist die Synthese des neuen Isorosindulins noch immer nicht geglückt und zwar in Folge von Verhältnissen, welche im experimentellen Theil näher beschrieben werden.

Experimenteller Theil.

5-Acetamino-phenonaphtoxazon, 

Die nöthige Aminonaphtalinsäure wurde durch Nitriren und Reduciren von gewöhnlichem Oxynaphtochinon nach dem Vorgange von Diehl und Merz[2]) dargestellt.

Zur Umwandlung in das Acetyl-Derivat wurde sie mit der 4-fachen Menge Essigsäureanhydrid vorsichtig erwärmt, bis Alles mit gelbbrauner Farbe in Lösung gegangen war. Dann wurde mit viel Wasser verdünnt, der krystallinisch gewordene Niederschlag abfiltrirt, in verdünnter Natronlauge gelöst, filtrirt und die blutrothe Lösung mit verdünnter Salzsäure gefällt. Der orangefarbene, krystallinische Niederschlag des Acetyl-Derivats wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Ein Mol.-Gew. = 5.9 g desselben wurden mit 2 Mol.-Gew. = 4.7 g *o*-Aminophenol und 50 ccm 80-procentiger Essigsäure auf dem Wasserbade erwärmt.

Zunächst geht Alles in Lösung, jedoch bald beginnt eine reichliche Krystallisation des Condensationsproductes in Gestalt orangegelber Nädelchen, welche nach dem Erkalten abgesaugt und einmal aus siedendem Eisessig umkrystallisirt wurden. In Wasser ist der Körper unlöslich, wenig löslich in Alkohol mit orangegelber Farbe und schwacher grünlicher Fluorescenz. Siedende Essigsäure löst etwas reichlicher. Englische Schwefelsäure löst mit dunkelbraun-

[1]) Diese Berichte 31, 2405. [2]) Diese Berichte 11, 1319.

rother Farbe. Auf Zusatz von Wasser färbt sich die Flüssigkeit zunächst orange und dann unter Verseifung gelblich-grün.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 120° getrocknet.

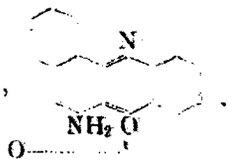
Der Zersetzungspunkt liegt bei ungefähr 310°.

$C_{18}H_{12}N_2O_3$. Ber. C 71.05, H 3.94.

Gef. » 71.21, » 4.46, 4.16.

Durch kurzes Erwärmen mit 50-procentiger Schwefelsäure auf dem Wasserbade wird die Acetylgruppe abgespalten und die Lösung färbt sich grün. Nach Zusatz von viel Wasser und Neutralisiren mit Ammoniak fällt die Base in Gestalt rothvioletter Flocken aus, welche sich durch Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol in feine, dunkelrothe Nädelchen vom Schmp. 211—212° verwandeln. Englische Schwefelsäure löst blutroth; auf Zusatz von Wasser geht die Farbe durch rein grün in gelbgrün über. Die Substanz ist in jeder Beziehung identisch mit dem früher[1]) beschriebenen, durch Nitriren und Reduciren von Phenonaphtoxazon erhaltenen Amin von damals unbekannter Stellung der Amino-Gruppe. Zu Folge der hier mitgetheilten Synthese ist dieselbe als

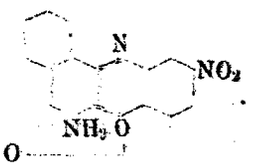
5-Amino-Phenonaphtoxazon,



anzusehen.

Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Phenonaphtoxazon tritt demnach die Nitro-Gruppe hauptsächlich in Stellung 5[2]).

2-Nitro-5-Amino-phenonaphtoxazon.



Das Acetylderivat desselben erhält man leicht unter den für die erstbeschriebene Condensation angegebenen Versuchsbedingungen, wenn man dort das Orthoaminophenol durch sein von Stuckenberg[3]) durch Reduction des 1.2.4-Dinitrophenols mit Schwefelammonium erhaltenes Nitro-Derivat ersetzt. Um das nach vollendeter Umsetzung mit Wasser gefällte Reactionsproduct zu reinigen, zieht man es zunächst mit heisser, sehr verdünnter Lauge aus und krystallisirt das Ungelöste nach dem Waschen mit Wasser aus Eisessig um. Hellrothbraune Nädelchen, unlöslich in Wasser, in Alkohol wenig, gut in

[1]) Diese Berichte 30, 2137. [2]) Bezüglich der Ortsbezifferung vergl. l. c.
[3]) Ann. d. Chem. 205, 72.

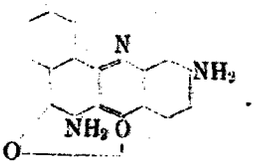
Eisessig löslich mit orangegelber Farbe. Englische Schwefelsäure löst dunkelorangeroth, auf Wasserzusatz tritt Verseifung ein, indem die Lösung rasch grün wird. Zur Analyse wurden die fein gepulverten Krystalle bei 120° getrocknet.

$C_{18}H_{11}N_3O_5$. Ber. C 61.89, H 3.15, N 12.03.
Gef. » 62.31, » 3.82, » 12.00.

Durch kurzes Erwärmen mit 50-procentiger Schwefelsäure wird die Acetylgruppe abgespalten. Auf Zusatz von viel Wasser zur grün gewordenen Flüssigkeit, fällt die Base in Gestalt schwarzer Flocken aus, welche nach dem Absaugen und Waschen mit Wasser aus Eisessig in Gestalt schwarzer, glänzender Blättchen krystallisiren. In Wasser unlöslich, lösen sie sich etwas in siedendem Alkohol, gut in siedendem Eisessig mit bordeaux-rother Farbe. Der Schmelzpunkt liegt bei 288°. Englische Schwefelsäure löst mit orangegelber Farbe. Auf Wasserzusatz erst smaragdgrün und dann Dissociation unter Ausscheidung der schwarzen Flocken der Base. Zur Analyse wurde die fein gepulverte Substanz bei 120° getrocknet.

$C_{16}H_9N_3O_3$. Ber. N 13.68. Gef. N 13.50.

2.5-Diamino-phenonaphtoxazon,



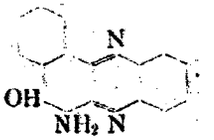
Entsteht aus dem Nitro-Körper durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure bei Gegenwart von Alkohol. Die nach vollendeter Reaction hellgelb gefärbte Lösung verdünnt man stark mit Wasser, macht mit Natronlauge alkalisch und oxydirt die Leuko-Verbindung durch einen Luftstrom zum Farbstoff. Derselbe wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält kupferglänzende, dunkelviolette Nädelchen vom Schmp. 308°, welche in siedendem Wasser spurenweise, ziemlich gut in Alkohol mit blauvioletter Farbe löslich sind. Englische Schwefelsäure löst mit gelbrother Farbe. Auf Wasserzusatz färbt sich die Flüssigkeit zuerst smaragdgrün unter Bildung des zweisäurigen Salzes. Durch theilweises Neutralisiren erscheint eine violetrothe Nuance (einsäuriges Salz) und überschüssiges Alkali scheidet schliesslich die freie Base in Gestalt dunkelblauer Flocken aus. Zur Analyse wurde diese bei 120° getrocknet.

$C_{16}H_{11}N_3O_3$. Ber. N 15.16. Gef. N 15.14.

Das Diacetyl-Derivat entsteht aus der Base durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von etwas Natriumacetat. Die anfangs dunkelrothe Masse wird schnell ziegelroth. Man versetzt mit siedendem Wasser, verdünnt dann stark mit kaltem.

saugt ab und krystallisirt einmal aus Eisessig um. In Wasser unlösliche, ziegelrothe Nadeln, welche sich in Alkohol und Essigsäure mit gelblich-rother Farbe lösen. Die Lösung in englischer Schwefelsäure ist bräunlich-blutroth. Auf Zusatz von Wasser tritt unter Grünfärbung Verseifung ein

$C_{30}H_{15}N_3O_4$. Ber. N 11.35. Gef. N 11.53.

5-Amino-6-Oxynaphtophenazin, 

Das **Acetylderivat** scheidet sich in Gestalt braungelber Nädelchen aus, wenn gleiche Mol.-Gew. Chinon und Orthophenylendiaminchlorhydrat bei Gegenwart von 2 Mol.-Gew. Natriumacetat in 80-procentiger Essigsäure suspendirt und auf dem Wasserbade einige Stunden erhitzt werden. Zur Reinigung wurde es einmal aus siedendem Eisessig umkrystallirt. Alkohol löst wenig, Wasser nichts. Die Lösungen sind braungelb und zeigen keine Fluorescenz. Englische Schwefelsäure löst mit weinrother Farbe, welche auf Zusatz von viel Wasser in orangegelb umschlägt. Der Schmelzpunkt liegt bei 257—258°.

$C_{18}H_{13}N_3O_2$. Ber. C 71.28, H 4.29.
Gef. » 71.54, » 4.46.

Verseifung mit 50-procentiger Schwefelsäure giebt eine dunkelgrüne Lösung, welche mit Wasser verdünnt und mit Ammoniak neutralisirt die **Base** in Gestalt violetter Flocken ausscheidet. Aus Eisessig erhält man dunkelviolette Nädelchen. In Wasser ist der Körper unlöslich, in Alkohol spurenweise mit violetter Farbe löslich. Diese Lösung oxydirt sich an der Luft unter Braunfärbung, wahrscheinlich in Folge Bildung des Naphtophenazin-β-chinons. Der Schmelzpunkt liegt bei 225°. Zur Analyse wurde bei 120° getrocknet.

$C_{16}H_{11}N_3O$. Ber. C 73.56, H 4.21.
Gef. » 73.42, » 4.29.

5-Amino-Rosindon, 

Das **Acetylderivat** dieser schönen Substanz erhält man durch 24-stündiges Erwärmen von 1 Mol.-Gew. Chinon, 1½ Mol.-Gew. Orthoaminodiphenylamin und soviel 80-procentiger Essigsäure, dass das Chinon eben in Lösung geht, auf 100—110°. Auf Zusatz des mehrfachen Volums Aether krystallisirt das Acetylderivat in Gestalt dunkelrother, körniger Krystalle, welche nach 12-stündigem Stehen

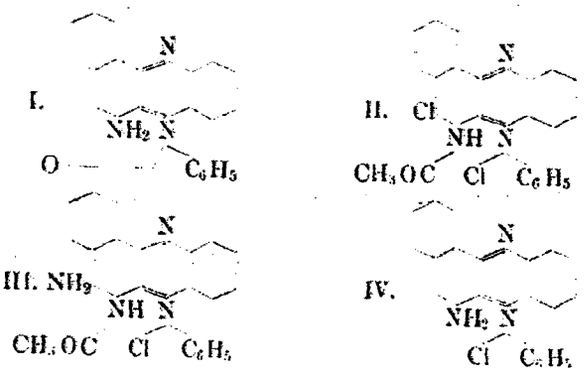
abgesaugt werden. Zur Reinigung krystallisirt man einmal aus siedendem Alkohol unter Zusatz von etwas Benzol. Man erhält so granatrothe Nädelchen vom Schmp. 249—250°, welche in Wasser unlöslich, ziemlich gut in Alkohol, sehr leicht in Eisessig mit ponceau-rother Farbe löslich sind. Diese Lösungen besitzen keine deutliche Fluorescenz. Englische Schwefelsäure löst mit schmutzig fuchsinrother Farbe, welche auf Wasserzusatz orangeroth wird. Die Analyse der bei 120° getrockneten Substanz ergab die folgenden Resultate:

$C_{24}H_{17}N_3O_2$. Ber. C 75.98, H 4.48, N 11.08.
Gef. » 76.62, » 3.97, » 11.09.

Durch Behandeln mit 50-procentiger Schwefelsäure auf dem Wasserbade, Verdünnen mit viel Wasser und theilweises Neutralisiren der Säure mit Ammoniak fällt das **Amino-Rosindon** in Gestalt indigoblauer Flocken aus, welche sich durch Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol in lange, kupferglänzende, dunkelblaue Nadeln verwandeln, welche lebhaft an sublimirten Indigo erinnern. Der Schmelzpunkt liegt bei 215—216°. In Wasser ist der Körper unlöslich, etwas in Alkohol, besser in Essigsäure löslich mit dunkelblauer Farbe. Englische Schwefelsäure löst mit schmutzig violetter Farbe, welche auf Wasserzusatz über dunkelgrün in weinroth übergeht. Viel Wasser scheidet unter Dissociation des Sulfats die freie Base aus. Zur Analyse wurde der Körper bei 120° getrocknet.

$C_{22}H_{15}N_3O$. Ber. N 12.46. Gef. N 11.93.

Ausgehend vom Acetylderivat dieses Indons hofften wir unter Anwendung der von Fischer und Hepp[1]) mitgetheilten Methode zur Umwandlung der Rosindon-Körper in Derivate der Chlorazonium-Körper, Austausch des Chlors gegen Amino und Ersatz dieses durch Wasserstoff, zum 5-Aminophenylnaphtophenazonium zu gelangen, entsprechend folgender Formel-Reihe:



[1]) Diese Berichte 30, 386, 1569.

Leider sind derartige Versuche bisher an der Bildung von Imidazol-Körpern gescheitert, sollen jedoch noch nicht aufgegeben werden.

6-Chlor-5-Acetamino-phenylnaphtophenazoniumchlorid (Formel II).

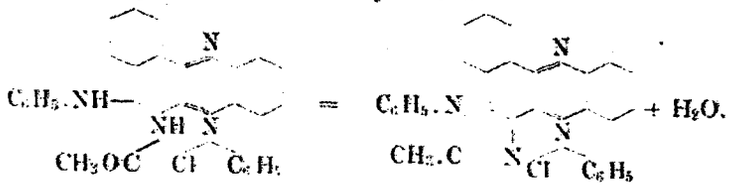
Entsprechend den Angaben von **Fischer** und **Hepp** wurde das Acetylindon in der nöthigen Menge Phosphoroxychlorid gelöst, so lange Phosphorpentachlorid hinzugegeben, bis auch beim Erwärmen keine Salzsäureentwickelung mehr stattfand, hierauf abgekühlt und die orangegelbe Flüssigkeit auf die dreifache Menge Eis gegossen. Nun wurde so lange gerührt, bis alles Phosphoroxychlorid in Phosphorsäure und Salzsäure übergegangen war, die Flüssigkeit theilweise mit festem Natriumcarbonat neutralisirt und dann mit festem Chlornatrium gesättigt. Das als orangerothes Krystallpulver ausgefallene Chlorid wurde abgesaugt. Ein Theil wurde zur Analyse in wenig Wasser gelöst, filtrirt und mit Platinchlorid gefällt. Das **Platindoppelsalz** fällt in Gestalt eines hochrothen, krystallinischen, in Wasser unlöslichen Niederschlags aus, welcher zur Analyse bei 110—120° getrocknet wurde.

$(C_{24}H_{17}N_3OCl_2)_2PtCl_4$. Ber. Pt 16.18. Gef. Pt 16.51.

Das **Bromür**, $(C_{24}H_{17}N_3OCl)Br$, gleicht dem Chlorür, fällt aus dessen orangerother, wässriger Lösung mit Brommatrium aus und ist in Wasser weniger löslich. Kocht man diese Lösungen, so tritt Zersetzung ein unter Regenerirung des Acetyl-Indons und Abspaltung von Salzsäure. Zur Analyse wurde das Bromür bei 110° getrocknet.

$C_{24}H_{17}N_3OClBr$. Ber. N 8.77. Gef. N 9.45.

Die Einwirkung von Ammoniak auf die vorstehend beschriebene Verbindung führte bisher zu keinem glatten Resultate und unterliegt weiterem Studium, dagegen erhält man mit Anilin in wässrig-alkoholischer Lösung in der Kälte glatt das **Chlorür des 5-Acetamino-Phenylrosindulins**. Die Flüssigkeit färbt sich schnell dunkelfuchsinroth, und durch festes Chlornatrium wird der Körper in metallisch grünen, feinen Nädelchen ausgesalzen. Versucht man denselben durch Umkrystallisiren zu reinigen, so verändert er sich schnell; die Lösungen nehmen eine blutrothe Farbe und bitteren Geschmack an und enthalten nunmehr das **Imidazol-Derivat** nachstehender Formel, welches aus der Lösung durch Kochsalz ausgesalzen werden kann und aus wenig Wasser in dicken, centimeterlangen, dunkelbraunrothen, stark glänzenden Prismen krystallisirt.



Die Bildung des Körpers entspricht vorstehender Gleichung.

Das Salz ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol mit blutrother Farbe; diese Lösungen schmecken stark bitter. Englische Schwefelsäure löst mit schmutzig-violetrother Farbe. Auf Zusatz von wenig Wasser wird diese Lösung goldgelb unter Bildung des zweisäurigen Salzes und erst nach dem Neutralisiren blutroth. Salpetersäure, Jodkalium, Platinchlorid, Quecksilberchlorid und Bichromate erzeugen in der Lösung des Chlorürs krystallinische, dunkelrothe Niederschläge, welche in Wasser kaum löslich sind.

Das Platindoppelsalz wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.

$C_{30}H_{21}N_4Cl_2.PtCl_4$. Ber. Pt 15.21. Gef. Pt 15.48.

Die Analyse des bei 120—130° getrockneten Chlorürs ergab:

$C_{30}H_{21}N_4Cl$. Ber. C 76.18, H 4.44, N 11.85.

Gef. » 75.99, » 4.70, » 12.55.

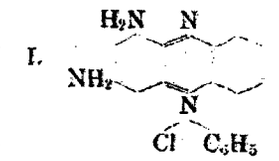
Genf, 30. Juli 1900. Universitätslaboratorium.

505. F. Kehrmann und Otto Kramer: Ueber Darstellung und Umwandlungen des Iso-Phenosafranins.

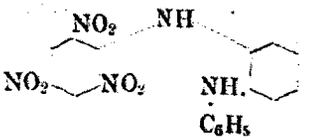
(Eingeg. am 19. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

In einer früheren Mittheilung [1]) hatten wir Darstellung und Eigenschaften eines Isomeren des Phenosafranins von der Formel I kurz beschrieben.

I.



II.



Wir haben diese Substanz seitdem etwas eingehender untersucht, die Darstellungsmethode verbessert und eine Reihe von Umwandlungen desselben studirt.

Das Diphenylamin-Derivat aus Pikrylchlorid und Phenyl-*o*-phenylendiamin der Formel II war bisher nicht rein dargestellt und analysirt worden. Dasselbe krystallisirt leicht aus siedendem Alkohol in granatrothen, glänzenden Blättern, welche beim Versuch der Schmelzpunktbestimmung sich unter Aufblähen und Violetfärbung zersetzten. Unsere Annahme, dass diese Veränderung die Folge einer Ringschliessung unter Verlust von Salpetrigsäure sein müsse, hat sich durch eine quantitative Bestimmung des Gewichtsverlustes der im Exsiccator constant getrockneten Substanz bestätigt:

---

[1]) Diese Berichte 32, 2608.

0.2106 g verloren bei 120°, während einiger Stunden 0.0252 g. Die Theorie für 1 Mol.-Gew. NO_3H verlangt 0.0251 g.

Der Rückstand besass alle Eigenschaften des früher[1]) beschriebenen, mittels alkoholischer Natronlauge aus dem Diphenylamin-Derivat erhaltenen Dinitrophenyldihydrophenazins.

Die Stickstoff-Bestimmung des Diphenylamin-Derivates ergab:

$C_{18}H_{13}N_5O_6$. Ber. N 17.72. Gef. N 17.65.

Zur Darstellung des Isophenosafranins erwies sich nach einer Reihe von Versuchen das folgende Verfahren als das beste. Man hat dabei nicht nöthig, das Pikrylphenyl-*o*-phenylendiamin erst in das Dinitrodihydrophenazin zu verwandeln, sondern man suspendirt 12 g desselben in 100 ccm Alkohol, fügt 100 ccm Salzsäure von 20 pCt. und die theoretische Menge Zinnchlorür hinzu und erwärmt auf dem Wasserbade, bis die Flüssigkeit eine dunkelrothe Farbe angenommen hat und die Partikelchen des Nitrokörpers bis auf einen kleinen Rest verschwunden sind. Lässt man nun 12 Stunden in der Kälte stehen, so krystallisirt der grösste Theil des Isophenosafranins in Gestalt eines Zinndoppelsalzes, welches man absaugt, mit ganz verdünnter Salzsäure abwäscht und mit viel Wasser zum Sieden erhitzt, wodurch das Zinn ausfällt. Das dunkelgrüne Filtrat scheidet auf Zusatz von etwas klar filtrirter, gesättigter Kochsalz-Lösung das Chlorid fast vollständig in Gestalt schwarzgrüner Nadeln aus, welche sich durch Umkrystallisiren aus wenig Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure in dicke, schwarzgrüne, stahlglänzende Prismen verwandeln. Nebenproducte entstehen bei diesem Verfahren nur in Spuren und die Ausbeute an gereinigtem Salz übersteigt 60 pCt. der Theorie.

Reducirt man dagegen mit überschüssigem Zinnchlorür, so erhält man das Zinndoppelsalz des Leuko-Isophenosafranins, welches sich in Folge eines sehr eigenthümlichen, weiter unten besprochenen Verhaltens immer nur sehr unvollständig zum zugehörigen Farbstoff oxydiren lässt.

Iso-Safraninon.

Erhitzt man mit Schwefelsäure stark angesäuerte, wässrige Lösungen des Iso-Safranins während einiger Stunden unter Rückfluss zum Sieden, so färbt sich die anfangs grüne Lösung zunächst missfarbig grünbraun und wird schliesslich malvenroth. Auf Zusatz von festem Chlornatrium krystallisirt das Chlorür des neuen Körpers in Gestalt dunkelbrauner, glänzender Nädelchen. Um dasselbe ganz rein zu erhalten, fällt man seine wässrige Lösung wiederholt mit Chlornatrium und krystallisirt schliesslich aus Alkohol um. Man erhält so violet-

[1]) Diese Berichte 26, 2375.

braune, glänzende Nadeln, welche in Alkohol mit fuchsinrother Farbe leicht löslich sind.

Die wässrige, rothe Lösung färbt sich bei starker Verdünnung grünlich, indem theilweise Hydrolyse unter Bildung der freien Base eintritt. Englische Schwefelsäure löst mit gelblich-grüner Farbe, welche durch Verdünnen mit Wasser malvenroth wird.

Zur Analyse wurde das Salz bei 120° getrocknet.

$C_{18}H_{14}N_3OCl$. Ber. Cl 10.97. Gef. Cl 11.17.

Das Biehromat ist in Wasser schwer löslich und fällt in Gestalt violetbrauner Flocken aus der Lösung des Chlorids durch Kaliumbiehromat aus. Dasselbe wurde zur Analyse bei 120° getrocknet.

$(C_{18}H_{14}N_3O)_2Cr_2O_7$. Ber. Cr 13.13, N 10.60.
Gef. » 13.56, » 11.07.

Das Nitrat fällt in Gestalt schwarzbrauner, in Wasser schwer löslicher, in verdünnter Salpetersäure fast unlöslicher Nadeln aus, wenn man die Lösung des Chlorids mit etwas Salpetersäure versetzt. Es wurde zur Analyse bei 120° getrocknet.

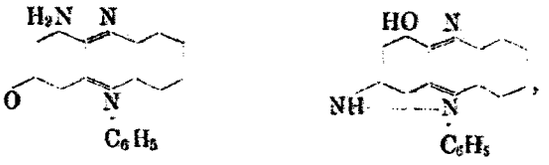
$C_{18}H_{14}N_3O.NO_3$. Ber. C 61.71, H 4.00.
Gef. » 62.29, » 4.42.

Die Base krystallisirt fast vollständig und chemisch rein, in Gestalt schwarzbrauner Nadeln, auf Zusatz von Ammoniumcarbonat oder verdünntem Ammoniak zur wässrigen, nicht zu verdünnten, heissen Lösung des reinen Chlorürs. In reinem Wasser und besonders in Alkohol löst sie sich bei Siedehitze ziemlich leicht mit derselben grünen Farbe auf, welche dem Chlorür des Isophenosafranins in Lösungen zukommt. Zwischen 310° und 315° schmelzen die Krystalle unter Zersetzung.

Die Analyse des bei 120° getrockneten Körpers bewies das Vorliegen eines mit dem Safraninon [1]) isomeren Anhydrids.

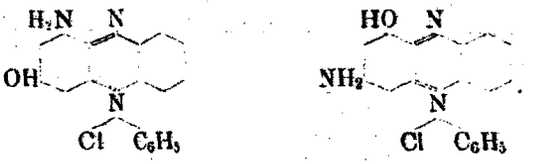
$C_{18}H_{15}N_3O_2$. Ber. C 70.82, H 4.92, N 13.77.
$C_{18}H_{13}N_3O$. » » 75.26. » 4.53, » 14.63.
Gef. » 75.48, » 4.57, » 14.78.

Bei der Bildung des Körpers durch Einwirkung von verdünnten Säuren auf Isosafranin bleibt es zweifelhaft, welche der beiden Amino-Gruppen durch Hydroxyl ersetzt worden ist. Seine Constitution entspricht daher einer der beiden folgenden Formeln:



[1]) G. F. Jaubert, diese Berichte 28, 274.

zwischen denen eine Entscheidung bisher nicht getroffen werden konnte. Dem entsprechend sind für die Salze ebenfalls zwei Formeln möglich:



Behandelt man das Chlorid des Isosafraninons mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, so entsteht ein orangegelbes Acetylderivat, welches bei dem Versuch, es durch Umkrystallisiren zu reinigen, eine bisher nicht aufgeklärte Umwandlung erleidet. Dieselbe bleibt weiterem Studium vorbehalten.

Umwandlungen des Leuko-Isosafranins.

Das Zinndoppelsalz dieses Körpers ist bereits früher [1]) erwähnt. Dasselbe bildet in reinem Zustande canariengelbe Krystalle, deren gelbe, wässrige Lösung nur bei Gegenwart von etwas Zinnchlorür einigermaassen haltbar ist. Wir haben zunächst versucht, daraus durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat ein Acetylderivat des Leukokörpers darzustellen. Zu diesem Zweck wurde das fein gepulverte, gut getrocknete Doppelsalz mit einer zur Bindung der Gesammt-Salzsäure ausreichenden Menge trocknen Natriumacetats gemischt und in einem Kolben mit der 5-fachen Menge Essigsäureanhydrid rasch zum Sieden erhitzt. Die Masse färbt sich hellgelb, oxydirt sich aber besonders in der Hitze rapid unter Rothfärbung. Daher wurde schnell abgekühlt, mit viel Wasser vermischt, der durch Oxydation graurothe, zinnhaltige Niederschlag nach einigen Stunden abgesaugt und mit Alkohol ausgezogen. Die vom Zinnhydroxyd abfiltrirte, braungelbe, alkoholische Lösung des Leukoacetylderivates oxydirt sich schnell unter Rothfärbung, sodass wir bald die Versuche zur Isolirung dieses Productes aufgegeben haben. Das Oxydationsproduct haben wir dagegen leicht rein erhalten, als wir die theilweise oxydirte alkoholische Lösung mit etwas verdünnter Salzsäure und ziemlich viel Eisenchlorid versetzten und 12 Stunden in einer flachen Schale der freiwilligen Verdunstung überliessen. Die Flüssigkeit färbt sich tief dunkelroth und scheidet schliesslich in bedeutender Menge bronceglänzende Krystalle aus, welche sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht reinigen liessen. Die Analyse und das Verhalten bewiesen, dass hier das Chlorid eines Monoacetylisophenosafranins vorlag. Es bildet bronceglänzende, violettbraune Nadeln, welche in Wasser und Alkohol mit malvenrother Farbe leicht löslich sind.

[1]) Diese Berichte 32, 2609.

Die Verbindung gleicht sehr dem Chlorid des Isosafraninons, ist jedoch etwas weniger violetstichig. Carbonate und Ammoniak bringen in der wässrigen Lösung keine Veränderung hervor, Aetznatron fällt die Base in dunklen Flocken, welche von Aether und Benzol mit dunkelrother Farbe aufgenommen werden. Englische Schwefelsäure löst mit gelblich-grüner Farbe, welche durch Verdünnen mit Wasser in violetroth übergeht.

Zur Analyse wurde das Chlorid bei 120° getrocknet.

$C_{20}H_{17}N_4OCl$. Ber. C 65.86, H 4.66, N 15.36.
Gef. » 65.65, » 4.90, » 15.46, 15.15.

Das Platindoppelsalz bildet einen in Wasser unlöslichen, feinkrystallinischen, dunkelrothen Niederschlag.

$(C_{20}H_{17}N_4OCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 18.25. Gef. Pt 18.18.

Behandelt man das Chlorid des Monoacetylisosafranins mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in der Wärme, so wird die anfangs blauviolette Lösung rasch roth, und Kochsalz fällt aus der mit Wasser verdünnten Reactionsmasse das Chlorid des Diacetylderivats in Gestalt bronceglänzender Nädelchen, welche sich in Wasser mit bräunlich-blatrother Farbe leicht lösen. Während in dieser wässrigen Lösung Ammoniumcarbonat keine Veränderung hervorbringt, erzeugt Ammoniak und Natronlauge eine schwarzviolette Färbung. Englische Schwefelsäure löst mit grünlich-violetter Farbe, welche auf Wasserzusatz in roth umschlägt.

Das Platindoppelsalz ist in heissem Wasser leicht löslich und fällt aus wässrigen Lösungen des Chlorids nur mit viel überschüssigem Platinchlorid langsam aus. Die Fällung bleibt immer unvollständig. Zur Analyse wurde dieses Salz bei 120° getrocknet.

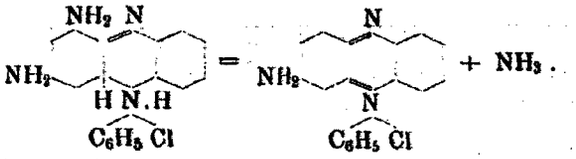
$(C_{22}H_{19}N_4O_2Cl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 16.92. Gef. Pt 16.64.

Beide Acetylderivate gehen bei kurzem Erwärmen mit 50-procentiger Schwefelsäure in Isophenosafranin über, welches aus der mit Wasser verdünnten Lösung mit Kochsalz ausgesalzen werden kann. Wir haben uns dieser Darstellungsmethode des Isosafranins aus dem Leuko-Product mit Hülfe des Acetylderivates bedient, ehe wir die eingangs dieser Mittheilung beschriebene Methode auffanden.

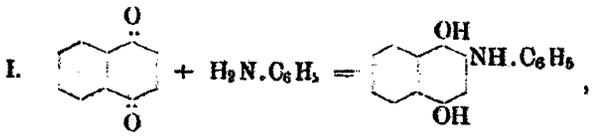
Verwandlung des Leuko-Isosafranins in Aposafranin und in Phenosafranin.

Versetzt man die wässrige, rothgelbe Lösung des Leuko-Zinndoppelsalzes in der Kälte mit etwas Natriumcarbonat, Ammoniak oder Anilin, so tritt zunächst, abgesehen von der Ausscheidung des Zinnhydroxyds, keine Veränderung ein. Lässt man aber kurze Zeit stehen, oder erwärmt eben zum Sieden, so färbt sich die Flüssigkeit schnell schön fuchsinroth. Wie uns das Studium dieser Erscheinung

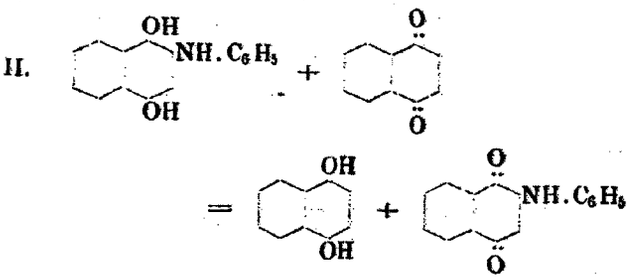
gelehrt hat, entsteht hierbei in recht glatter Reaction **Aposafranin** und zwar entsprechend folgender Gleichung:



Leuko-Isosafranin, für dessen hier angenommene, dem Benzoïn in den Sättigungsverhältnissen entsprechende Formel einige Thatsachen sprechen, die später näher erörtert werden sollen[1]), zerfällt also glatt in **Ammoniak** und **Aposafranin**. Dieser im ersten Moment frappirende Vorgang wird verständlich, sobald man sich klar macht, dass derselbe nichts weiter als eine Umkehrung der so häufig beobachteten Substitutionswirkung des Ammoniaks und der Amine auf chinoïde Körper ist. Man hat die vorstehende Gleichung nur von rechts nach links zu lesen, um dieses ohne Weiteres einzusehen. In der That verläuft die Einwirkung beispielsweise des Anilins auf Naphtochinon primär entsprechend folgender Gleichung:



also dem rückwärts gelesenen, eben besprochenen Vorgang ganz analog. Dass man aber trotzdem **nicht Anilinohydrochinon**, sondern **Anilinochinon** hierbei erhält, rührt daher, dass das primär gebildete substituirte Hydrochinon, gemäss der früher entwickelten Regel[2]), durch den noch nicht vom Anilin angegriffenen Antheil des negativeren Naphtochinons sofort unter Bildung von Naphtohydrochinon oxydirt wird.

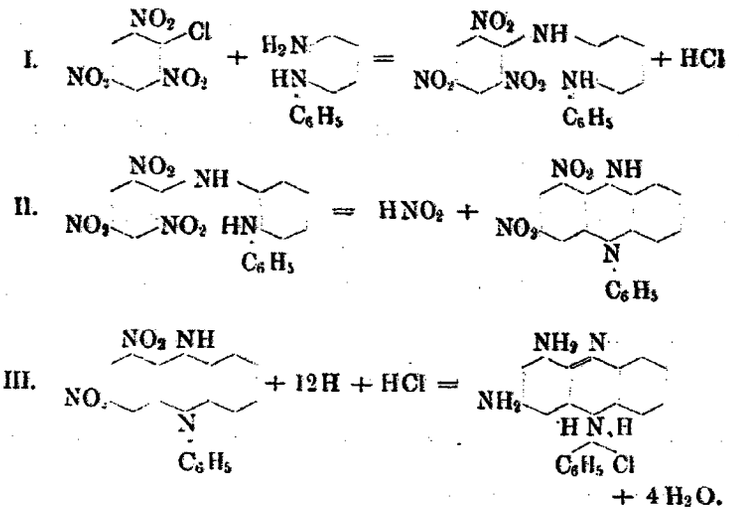


[1]) Wahrscheinlich besitzen die meisten, wenn nicht sämmtliche Leukokörper von orthochinoïden Farbstoffen, die fast immer mehr oder weniger stark gelb gefärbt sind, eine benzoïnartige Constitution.

[2]) Diese Berichte **31**, 979.

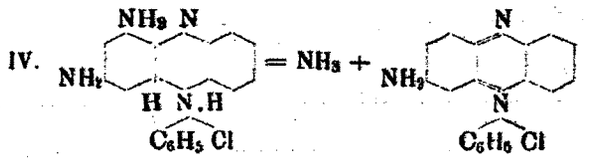
Um das Aposafranin zu isoliren, salzt man nach dem Neutralisiren durch Salzsäure mit festem Kochsalz oder Natronsalpeter dessen Chlorid oder Nitrat aus. Da wir anfangs garnicht ahnten, es mit Aposafranin zu thun zu haben, sondern den Vorgang als Oxydation oder Substitution auffassten, wurden verschiedene Salze, wie Chlorid, Nitrat, Bichromat, Platindoppelsalz und endlich auch das Acetylderivat rein dargestellt und durchanalysirt[1]). Erst die eingehende Discussion dieser Analysen im Verein mit dem Studium der chemischen Eigenschaften deuteten mit Bestimmtheit auf das Vorliegen von Aposafranin hin, und eine genaue directe Vergleichung mit einem aus Phenosafranin durch Abbau erhaltenen Präparat brachte Gewissheit.

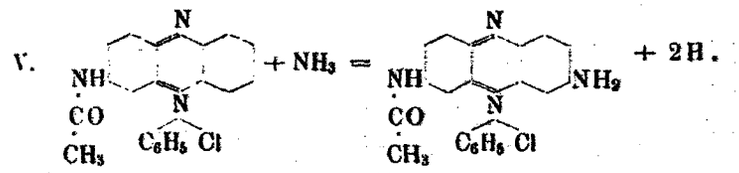
Die Ausbeute an Aposafranin nach dem neuen Verfahren ist derartig befriedigend, dass dieses mit Vortheil da als Darstellungsmethode dienen kann, wo man reines Phenosafranin nicht zur Verfügung hat. Da bereits früher die Verwandlung von Aposafranin in Phenosafranin[2]) gelungen ist, so liegt nunmehr eine vollkommen durchsichtige Total-Synthese dieses wichtigen Körpers, ausgehend vom Pikrylchlorid und Ortho-aminodiphenylamin, vor, deren einzelne Phasen die folgenden sind:



[1]) Die Analysen siehe Otto Kramer, Thèse de doctorat. Genève 1900. Imprimerie Charles Zoellner, rue du Mont Blanc 3.

[2]) Diese Berichte 30, 1565.





Genf, 2. August 1900. Universitätslaboratorium.

506. W. Manthey: Ueber die Condensation der α-Bromallozimmtsäure.

(Eingegangen am 1. November.)

In diesen Berichten[1]) habe ich bereits mitgetheilt, dass die von Leuckart[2]) bei der Behandlung von α-Bromalloziumtsäure mit concentrirter Schwefelsäure erhaltene Verbindung, der er die Formel, $C_{17}H_{12}Br_2O_2$, zuschreibt, wie C. Liebermann richtig vermuthete, die Zusammensetzung des Bromtruxons, $(C_9H_5BrO)_x$, besitzt. Letzteres hatte ich auch bereits mit Jodwasserstoff in Truxen übergeführt und dieses zur besseren Identificirung zu Tribenzoylenbenzol oxydirt.

Es lag mir aber daran, die volle Entscheidung, dass die Substanz (C_9H_5BrO) Bromtruxon sei, noch sicherer durch Resubstitution derselben zu Truxon zu erbringen. Schon Leuckart hatte nämlich eine Resubstitution seiner Verbindung versucht und sie mittels Zinkstaub und Eisessig in eine bromfreie Substanz übergeführt, der er aber die Formel $C_{17}H_{14}O_2$ giebt und die sicher auch nicht Truxon ist, da sie leicht löslich ist und schon bei 127° schmilzt. Das gleiche bromfreie Product habe ich nun beim Arbeiten nach Leuckart erhalten; doch gelangte ich dabei zu der Erkenntniss, dass diese Verbindung keineswegs das einfache Resubstitutionsproduct der vorigen ist, sondern das Product weitergehender Reduction, dem auch nicht Leuckart's Formel $C_{17}H_{14}O_2$, sondern die Formel $(C_9H_6O)_x$ zukommt.

Nach verschiedenen vergeblichen Versuchen, Bromtruxon durch andere Reductionsmittel glatt zu resubstituiren, gelang es mir, die

[1]) Diese Berichte 32, 2475. [2]) ibid. 15, 17.

Leuckart'sche Reduction mit Zinkstaub und Eisessig so zu mässigen, dass die entbromte Substanz jetzt die beiden gesuchten Verbindungen Truxon und das Leuckart'sche Reductionsproduct neben einander enthielt, die sich leicht trennen liessen.

Bromtruxon wurde dazu in Eisessig suspendirt, auf dem Wasserbade Zinkstaub in kleinen Portionen eingetragen und zur Beförderung der Wasserstoffentwickelung ein Tropfen Platinchlorid zugefügt. Nach etwa 3 Stunden wurde die Lösung vom ungelösten Zinkstaub abfiltrirt und das Reactionsproduct aus der Lösung mit viel Wasser gefällt. Zur Trennung der erhaltenen Producte wurde diese Fällung mit Alkohol extrahirt, der ein bromfreies Product von den Eigenschaften des Truxons ungelöst zurückliess. Aus Cumol umkrystallisirt, stellte Letzteres weisse Blättchen vom Schmp. 289° dar, die in den üblichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich und nur in Eisessig etwas löslicher waren. Salpetersäure von 1.38 spec. Gewicht löste die Verbindung unverändert. Mit Kali gab sie die von Liebermann beschriebene blaue Truxonschmelze.

0.1286 g Sbst.: 0.3908 g CO_2, 0.0544 g H_2O.

$(C_9H_6O)_x$. Ber. C 83.03, H 4.61.
Gef. » 82.88, » 4.70.

Diese Verbindung besitzt also die Zusammensetzung und die Eigenschaften des Truxons.

Das alkoholische Filtrat liess auf Zusatz von Wasser einen flockigen Niederschlag fallen, der jedoch stets noch etwas Truxon enthielt. Zur Darstellung des Reductionsproductes wurde daher die Reduction statt der obigen 3 während 8 Stdn. fortgesetzt. Das Product wurde dann zur völligen Befreiung von Truxon dreimal aus 50-procentiger Essigsäure umkrystallisirt; so wurden weisse Nädelchen mit den von Leuckart angegebenen Eigenschaften erhalten. Die Substanz schmilzt bei 127° und löst sich in Alkohol, Eisessig, Benzol, während sie in Wasser und Ligroïn unlöslich ist. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich, wie Leuckart angiebt, mit rosenrother Farbe.

0.1975 g Sbst.: 0.5901 g CO_2, 0.1088 g H_2O.

$(C_9H_8O)_x$. Ber. C 81.82, H 6.06.
Gef. » 81.49, » 6.12.

Leuckart hatte für sein Product gefunden:

C 81.47, 81.79, 81.80.
H 5.44, 5.35, 5.45,

während sich für seine Formel $C_{17}H_{14}O_2$ C 81.6 und H 5.6 berechnen. Sein Product scheint noch etwas Truxon enthalten zu haben. Die von mir gefundenen Zahlen, namentlich für Wasserstoff, stimmen sehr gut zu der Formel $(C_9H_8O)_x$ des Dihydrotruxons. Diesen Zusammenhang der Verbindung mit Truxon konnte ich durch die Oxy-

dation beweisen, indem es mir gelang, sie durch Oxydation mit Chromsäure oder Salpetersäure und Eisessig in Truxon zu verwandeln, das durch alle seine vorgenannten Eigenschaften identificirt wurde. Die Verbindung von Leuckart ist demnach nicht mehr als $C_{17}H_{14}O_2$, sondern als $(C_9H_8O)_x$ zu formuliren.

Die leichtere Löslichkeit des Dihydrotruxons machte es mir möglich, eine Molekulargewichtsbestimmung desselben nach der Siedemethode auszuführen. Diese ergab, dass die Verbindung dimolekular ist.

0.5039 g Sbst. (in 8.91 g Benzol): Erhöhung 0.60°. — 0.3658 g Sbst. (in 13.19 g Aceton): Erhöhung 0.21°.

$(C_9H_8O)_2$. Ber. M 264. Gef. M 251.7, 221.

Dem Dihydrotruxon kommt somit die Molekulargrösse $C_{18}H_{16}O_2$ zu.

Hieraus möchte ich schliessen, dass auch Truxon, dem Liebermann wegen seines Ueberganges in Tribenzoylenbenzol die trimolekulare Formel eines Hexahydrobenzoylenbenzols beilegt, gleichfalls dimolekular,

$$\begin{matrix} C_6H_4.CH.CH.CO \\ CO-CH.CH.C_6H_4 \end{matrix}$$

sein könnte. Dies würde auch mit der Bildung des Truxons aus der dimolekularen α-Truxillsäure,

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH.CH.COOH \\ HOOC.CH.CH.C_6H_5 \end{matrix}$$

sehr gut übereinstimmen.

Nun ist aber Truxon in Truxen[1]), $(C_9H_3)_3$, dieses in Tribenzoylenbenzol[2]), $(C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO \\ \diagdown C\end{matrix})_3$, dieses wiederum in Phenenyltribenzoësäure[3]),

welche nach Lauser[4]) als Triphenyltrimesinsäure aufzufassen ist und bei der Destillation über Kalk Triphenylbenzol giebt, übergeführt worden, Substanzen, deren Bildung sämmtlich für die trimolekulare Formel des Truxons zu sprechen scheint.

Im Verfolge dieser Gedankenreihe sah ich mich veranlasst, die Molekulargrösse der Triphenyltrimesinsäure, sowie ihren Aethyl- und Methyl-Ester nach der Siedemethode zu untersuchen. Dabei gelangte ich für diese Säure und ihre Ester nicht zur trimolekularen Formel $C_{21}H_{18}O_6$, bezw. $C_{21}H_{15}O_6(C_2H_5)_3$ und $C_{27}H_{15}O_6(CH_3)_3$, sondern zu der dimolekularen Formel $C_{18}H_{12}O_4$ für die Säure, bezw. $C_{18}H_{19}O_4(C_2H_5)_2$ und $C_{18}H_{10}O_4(CH_3)_2$ der Ester.

I. 0.549 g Säure in 16.686 g Alkohol. Erhöhung 0.13°.

$(C_9H_6O_2)_2$. Ber. M 292. Gef. M 290.

[1]) Diese Berichte 22, 786. [2]) Diese Berichte 23, 320.
[3]) Diese Berichte 11, 1008. [4]) Diese Berichte 32 2478.

II. 0.7715 g »Triphenyltrimesinsäureäthylester« in 18.3155 g Alkohol. Siedepunktserhöhung 0.14°.

$C_{21}H_{20}O_4$. Ber. M 348. Gef. M 346.

III. 0.451 g »Triphenyltrimesinsäuremethylester« in 22.84 g Alkohol, Erhöhung 0.07°.

$C_{20}H_{18}O_4$. Ber. M 320. Gef. M 328.

Ein weiterer Anhaltspunkt zur Bestimmung der Molekulargrösse dieser Säure bot sich in der Feststellung ihrer Basicität durch Ermittelung der elektrischen Leitfähigkeit bei verschiedenen Verdünnungen nach Ostwald[1]). Um einwandfreie Resultate zu erhalten, wurden Phenylpropiolsäure und die ihr polymere Triphenyltrimesinsäure neben einander untersucht. Es wurden $^1/_{32}$- und $^1/_{1024}$-Normallösungen der Natriumsalze dieser Säuren dargestellt, indem jedesmal 0.4563 g Säure mit $^1/_{10}$-Normalnatronlauge titrirt und zu 100 ccm aufgefüllt und von dieser Lösung 31.3 ccm zum Liter verdünnt wurden. Die Widerstandscapacität des Elektrodengefässes wurde zu 0.12198 ermittelt.

Normallösung	Widerstands-verhältniss	Vergleichs-widerstand	Mol. Leitfähigkeit
	Phenylpropiolsäure		
$^1/_{1024}$	0.314	5000 Ohm	77.62
$^1/_{32}$	0.575	100 »	66.24
		Differenz	11.38
	Triphenyltrimesinsäure		
$^1/_{1024}$	0.289	5000 Ohm	84.34
$^1/_{32}$	0.616	100 »	63.27
		Differenz	21.07

Die Differenzen, die für einbasische Säuren constant gleich ca. 10, für zweibasische ca. 20, für dreibasische ca. 30 sind, zeigen also, dass Phenylpropiolsäure einbasisch entsprechend der Formel $(C_8H_5).CO_2H$ ist, während die polymere Triphenyltrimesinsäure auch nach diesem Verfahren als zweibasisch, $(C_{16}H_{10}).(COOH)_2$, erscheint.

Der Triphenyltrimesinsäure käme hiernach nicht ihre jetzige, sondern eine Formel von $^2/_3$ dieser Molekulargrösse,

$$C_6H_5.C:C.COOH$$
$$HO_2C.C:C.C_6H_5$$

zu, welcher die Bezeichnung Diphenyltetrendicarbonsäure entsprechen würde.

Dass die Triphenyltrimesinsäure keine wirkliche Trimesinsäure, d. h. keine Trimetacarbonsäure ist, scheint mir auch aus einigen Reactionen hervorzugehen, in denen sie sich nicht als Meta-, sondern

[1]) Zeitschrift für phys. Chem. 2, 561.

als Ortho-Carbonsäure charakterisirt. Die Triphenyltrimesinsäure giebt nämlich noch Lanser beim Erhitzen ein Säureanhydrid und ferner, wie ich beobachtet habe, mit Resorcin eine in alkalischer Lösung lebhaft fluorescirende Verbindung. Beide Reactionen sind bisher nur an Orthocarbonsäuren beobachtet worden.

Hiernach untersuchte ich die Molekulargrösse des Triphenylbenzols, die ich nun der Formel der Säure $C_{18}H_{10}(CO_2.H)_2$ entsprechend als $C_{18}H_{12}$ zu finden erwartete. Das Präparat war nicht aus Triphenyltrimesinsäure, sondern nach Engler[1]) aus Acetophenon dargestellt.

0.6416 g Sbst. (in 18.81 g Benzol): 0.28° Siedepunkterhöhung.

$C_{24}H_{18}$. Ber. M 306. Gef. M 326.

Das Triphenylbenzol besitzt also thatsächlich die ihm bisher zugeschriebene trimolekulare Formel $C_6H_3(C_6H_5)_3$.

Für Truxon kann die Frage nach der Molekulargrösse nach den vorliegenden Versuchen vielleicht noch nicht als entschieden gelten; für das Tribenzoylenbenzol ist die bimolekulare Formel $C_{18}H_8O_2$ wahrscheinlicher, seitdem v. Kostanecki und Laczkowski[2]) gezeigt haben, dass das von Wislicenus und Reitzenstein[3]) aufgefundene Condensationsproduct des Anhydrobisdiketohydrindens, $C_{18}H_{10}O_3$, mit Tribenzoylenbenzol identisch ist.

Auch Kipping[4]) hat das dem Anhydrobisdiketohydrindon entsprechende Anhydrobishydrindon zu Truxen condensirt und allein daraufhin Truxen und Truxon als dimolekular bezeichnet.

Hiernach glaube ich, dass dem Truxen, dem Tribenzoylenbenzol und der sogenannten Triphenyltrimesinsäure die dimolekulare Formel mit 18 Kohlenstoffatomen zuzuschreiben ist. Bei der Bildung des Triphenylbenzols aus der letzteren Säure müsste dann allerdings eine neue Polymerisation eintreten, was aber auch nicht unmöglich erscheint.

Die Einwirkung von Schwefelsäure, welche bei der α-Bromallozimmtsäure Bromtruxon ergab, habe ich dann ferner auf α-Chlorallozimmtsäure übertragen. Die Reaction verläuft ganz analog, nur empfiehlt es sich, die Schwefelsäure auf 80—100° zu erwärmen, da sonst viel α-Chlorallozimmtsäure unverändert bleibt. Das Reactionsproduct wird mit Wasser gefällt und mit Sodalösung und Alkohol ausgezogen, dann der Rückstand aus Xylol umkrystallisirt.

Man erhält weisse, cubische Krystalle, die in den üblichen Lösungsmitteln unlöslich sind und bei 290° unter Zersetzung schmelzen.

Sie besitzen die Zusammensetzung des Chlortruxons.

0.1395 g Sbst.: 0.1242 g AgCl. — 0.1929 g Sbst.: 0.4620 g CO_2, 0.0575 g H_2O.

---

[1]) Diese Berichte 7, 1123.
[2]) Diese Berichte 30, 2143.
[3]) Ann. d. Chem. 277, 362.
[4]) Journ. Chem. Soc. 65, 975.

$(C_9H_5ClO)_x$. Ber. C 65.32, H 3.31, Cl 21.58.
Gef. » 65.65, » 3.64, » 22.02.

Weder Bromtruxon noch Chlortruxon zeigen die prächtigen Farbreactionen mit Malonsäureester und Natriumalkoholat, welche bei den halogenirten Indonen zu so lebhaft gefärbten Körpern geführt haben.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

---

507. Ed. Lippmann und Paul Keppich: Ueber die Ketone des Anthracens.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. Lippmann an der k. k. Universität in Wien.]

(Eingegangen am 13. August; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Pschorr.)

Mit Rücksicht auf die Thatsache, dass die Reactionsfähigkeit eines Chinonsauerstoffs gegen salzsaures Hydroxylamin in bemerkenswerther Weise verringert bezw. aufgehoben wird, wenn die beiden orthoständigen Wasserstoffatome durch Alkylreste oder Halogenatome substituirt sind, ferner dass Tetra- und Penta-Methylphloroglucin indifferent gegen Phenylhydrazin und Hydroxylamin sind, ferner, dass nach Victor Meyer orthodisubstituirte Benzoësäuren und Meso-Anthracencarbonsäuren mit Salzsäure und Alkohol keine Ester bilden, war auch anzunehmen, dass, wenn im Anthracenmolekül ein Wasserstoffatom in der Mesostellung durch einen Säurerest ersetzt ist, in Folge der benachbarten zwei Kohlenstoffatome der seitenständigen Benzolringe die Hydrazon- und Oxim-Bildung verhindert wird; die hierauf bezüglichen Versuche, die später mitgetheilt werden, haben dieser Vermuthung vollkommen entsprochen, die a priori durch das hohe Molekulargewicht des Substituenten (105) gerechtfertigt war.

Darstellung des Anthraphenons.

Da das in unserer ersten Mittheilung[1]) angegebene Verfahren eine sehr geringe Ausbeute ergab, so musste dieses entsprechend abgeändert werden. Da Perrier[2]) sowohl wie Boeseken[3]) und Kronberg[4]) mit Recht annehmen, dass Chloraluminium sich mit Benzoylchlorid verbindet und dass unter Salzsäureentwickelung diese Verbindung auf einen Kohlenwasserstoff, z. B. Benzol, reagirt, so haben wir diese Reaction beim Anthracen in Schwefelkohlenstoff-

[1]) Diese Berichte 32, 2249.

[2]) Diese Berichte 33, 815. Hiermit sei constatirt, dass wir von der Dissertation des Verfassers keine Kenntniss hatten.

[3]) Rec. trav. chim. 19, 19. [4]) Journ. für prakt. Chem. 61, 449.

lösung versucht, leider mit Misserfolg, da selbst nach längerer Zeit geringe Mengen Salzsäuregas entwichen und in Folge dessen nur sehr kleine Ausbeuten erzielt wurden.

Schon bei früher ausgeführten Operationen, bei denen man zwei Mol.-Gew. $AlCl_3$ auf Anthracen reagiren liess, ergab sich die überraschende Thatsache, dass sehr oft eine bei 158—160° schmelzende Verbindung erhalten wurde, während der Schmelzpunkt des reinen Anthraphenons, entgegengesetzt der ersten Mittheilung, nicht bei 138°, sondern bei 148° gefunden wurde. Liessen wir ein Mol.-Gew. $AlCl_3$, also nur die Hälfte der früher angewendeten Menge, auf den Kohlenwasserstoff einwirken, so liess sich die Bildung der höher schmelzenden Verbindung nur beschränken, nie vermeiden; wie später gezeigt werden wird, stellt diese ein Gemenge von wenig Anthracen mit viel Anthraphenon vor. Bei Anwendung von frisch bereitetem Chloraluminium[1]) bildete sich diese Letztere ganz ausschliesslich, dagegen konnte das reine Anthraphenon in grösseren Mengen erhalten werden, wenn das fein verriebene Chlorid einige Zeit der Einwirkung der Luft ausgesetzt war oder wenn ein Strom feuchter Luft über das Chlorid sehr langsam geleitet wurde. Da nach dieser Methode eine bestimmte Bemessung des Wasserzusatzes schwer zu erreichen war, so wurde hiervon abgesehen und dem wasserfreien Chlorid eine bestimmte Menge (ca. 10 pCt.) wasserhaltiges Chloraluminium ($Al_2Cl_6 + 12H_2O$) zugesetzt. In einem Kolben mit aufrecht stehendem Kühler wurden molekulare Mengen von Anthracen, Benzoylchlorid und viel Schwefelkohlenstoff auf dem Wasserbade erwärmt, das oben erwähnte Gemenge von Chlorid sehr langsam eingetragen, bis schliesslich kein Salzsäuregas mehr entwickelt wurde.

96 g blaustichiges Anthracen, 82 g Benzoylchlorid, 72 g $AlCl_3$ und 8 g wasserhaltiges Chloraluminium, endlich 1000 g Schwefelkohlenstoff wurden, wie oben erwähnt, 76 Stunden erwärmt.

Nachdem die Gasentwickelung beendigt war, wurde der flüssige Kolbeninhalt vom festen durch Absaugen getrennt; der Letztere stellt, am Wasserbade getrocknet, eine schwarze, pulvrige Masse vor, welche, in viel Wasser eingetragen, hellgelb wurde; nach vorhergehender Behandlung mit Natronlauge und Salzsäure wurde dieselbe abgesaugt, getrocknet, pulverisirt und im Extractionsapparat mit Weingeist extrahirt. Nach einigen Stunden erstarrt der Kolbeninhalt zu ziegelrothen oder braun gefärbten Krystallen, die in trocknem Zustande in Xylol gelöst wurden; die Lösung wurde warm in $^1/_6$—$^1/_4$ ihres Volumens Aether gegossen, der ausgeschiedene Krystallbrei abfiltrirt und mit Aether gewaschen; nach 2—3-maliger Wiederholung dieses

[1]) Versuche, welche mit Chlorzink oder Zinkstaub jüngst angestellt wurden, ergaben eine gute Ausbeute an Anthraphenon.

Verfahrens erhielt man ein citronengelbes Product, das bei 143—145° flüssig wurde und schliesslich, aus Essigester umkrystallisirt, bei 148° schmelzende Nadeln ergab, die, wiederholt umkrystallisirt, denselben Schmelzpunkt zeigten.

0.153 g Sbst.: 0.4997 g CO_2, 0.0735 g H_2O. — 0.1538 g Sbst.: 0.5016 g CO_2, 0.0710 H_2O.

$C_{14}H_9.CO.C_6H_5$. Ber. C 89.36, H 4.96.
Gef. » 89.07, 88.95, » 5.12, 5.3.

Hofrath V. v. Lang war so gefällig, uns über die Bestimmung der Krystalle Folgendes mitzutheilen:

»Krystallsystem monoklinisch.

$a:b:c = 1.1704:1:0.8623.$

$ac = 94°34'$.

Beobachtete Flächen 100, 110, 011, 101, $\bar{1}11$.

Die Krystalle sind nach der Axe c stark verlängert. Die Flächen 100, 101, $\bar{1}11$ treten nur untergeordnet auf.«

Die Verarbeitung des in Schwefelkohlenstoff löslichen Theiles erfolgte in der Weise, dass der Rückstand, der nach dem Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs zurückblieb, successive mit Salzsäure und Natronlauge gewaschen und auf einem Thontteller getrocknet wurde. Die Krystalle wurden im Extractionsapparat mit Weingeist extrahirt, aus welchem sich nach einiger Zeit wieder Krystalle ausschieden, die, aus Xylol krystallisirt, bei 158° schmolzen.

Aus 96 g Anthracen erhielten wir 42 g reinstes Anthraphenon. 28 g eines Gemenges von Anthracen mit Anthraphenon und einen Extractionsrückstand von 20 g. Dass die bei 158° schmelzende Substanz wirklich ein Gemenge darstellt, wurde zunächst durch die Elementaranalyse constatirt, welche den Kohlenstoff um 1½ pCt. und den Wasserstoff um den gleichen Betrag höher ergab, als die Formel des Anthraphenons verlangt. Durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig konnte das Gemenge in seine Componenten zerlegt werden. Kocht man diese Lösung einige Zeit und giesst sie in Wasser, so erhält man eine weisse Fällung, die getrocknet und aus Benzol umkrystallisirt wurde; hierbei geht das in Benzol zerfliessliche Hydroproduct in Lösung, während das Anthracen in Tafeln auskrystallisirt und durch weitere Krystallisation, schliesslich durch Sublimiren zwischen Uhrgläsern auf dem Sandbad gereinigt wurde.

Schmp. 210—211°. 0.1382 g Sbst.: 0.4766 g CO_2, 0.0737 g H_2O.

$C_{14}H_{10}$. Ber. C 94.38, H 5.62.
Gef. » 94.05. » 5.92.

Um nun zu ermitteln, wie gross ungefähr in der bei 158° schmelzenden Substanz die Verunreinigung mit Anthracen sei, wurden 1.544 g reinstes Anthraphenon mit 3.202 g Anthracen in Essigester gelöst und nach dem Filtriren durch Zurückwägen des Filterrück-

standes 3.159 g ungelöstes Anthracen ermittelt; es gingen demnach 0.043 g in Lösung, was 2.78 pCt. des angewandten Anthraphenons entspricht. Die so gewonnene Substanz, aus Essigester umkrystallisirt, zeigte dieselbe Krystallform, Farbe und Schmelzpunkt (158°), wie die synthetisch dargestellte.

Oxydation.

Beim Eintritt eines Benzoylrestes in das Anthracenmolekül sind zwei Fälle denkbar: Das Radical tritt in die, bekanntlich bei Substitutionsvorgängen bevorzugte Mesostellung, dann sollten bei der Oxydation mit Chromsäure Anthrachinon und Benzoësäure entstehen, oder es wird ein Wasserstoff der Benzolkerne substituirt, dann könnte unter Umständen Benzoylanthrachinon gebildet werden; der ziemlich quantitativ ausgeführte Versuch rechtfertigte die oben ausgeführte Ansicht, die auch durch Gründe anderer Art gestützt wird; Versuche, welche unter verschiedenen Umständen zur Darstellung eines Phenylhydrazons variirt wurden, blieben erfolglos; auch wurde bei der Oximirung mit Hydroxylaminchlorhydrat, weder in alkalischer noch in saurer Lösung, weder bei 100° noch bei 150° im Einschmelzrohr das gesuchte Oxim erhalten. Würde der Benzoylrest in einen Benzolkern eingetreten sein, so stünde der Bildung eines Hydrazons oder Oxims kein Hinderniss entgegen. Wird aber ein Wasserstoff, der in der Mesostellung befindlichen Kohlenwasserstoffgruppe durch den Säurerest substituirt, so steht die Indifferenz der Ketosauerstoffgruppe gegen ihre Reagentien in bestem Einklang mit den eingangs auseinander gesetzten Gründen. Schon im Anthrachinon stösst die Oximirung, wie die Versuche von H. Goldschmidt zeigen, auf Schwierigkeiten und erstreckt sich, selbst bei hoher Temperatur ausgeführt, nur auf eine Carbonylgruppe.

Zur Oxydation wurden 1.8939 g Anthraphenon in der Wärme in Eisessig gelöst und mit 3 g Chromsäure erwärmt. Der bald sich abscheidende Niederschlag wurde auf ein gewogenes, bei 100° getrocknetes Filter gebracht; das abdestillirte Filtrat hinterliess einen Rückstand, der mit der Hauptmenge des Niederschlages vereinigt, mit Wasser, Alkohol, schliesslich mit Aether gewaschen und bei 105° getrocknet wurde. Sein Gewicht war 1.3981 g.

Wird die Oxydation durch die Gleichung

$$C_{14}H_9.CO.C_6H_5 + 2CrO_3 = CrO_3 + C_7H_6O_2 + C_{14}H_8O_2$$

ausgedrückt, so würde diese 73.75 pCt. Anthrachinon verlangen, während 73.82 pCt. gefunden wurden. Das so erhaltene Anthrachinon krystallisirt in langen, hellgelben, verfilzten Nadeln, die bei 273—275° schmolzen und mit Zinkstaub und Alkali die charakteristische Rothfärbung zeigten. Im Filtrate konnte die Benzoësäure isolirt werden, indem mit Natronlauge das Chromoxyd in der Wärme gefällt

und durch Absaugen entfernt wurde; das mit Schwefelsäure angesäuerte Filtrat wurde wiederholt ausgeäthert; die vereinigten ätherischen Auszüge wurden abdestillirt und hinterliessen einen blättrigen Rückstand, der, mit Thierkohle in wässriger Lösung entfärbt und wiederholt aus Wasser krystallisirt, scharf bei 120—121° flüssig wurde.

Dihydroanthraphenon.

Die in der ersten Mittheilung gemachte Annahme, dass durch Reduction des Ketons in amylalkoholischer Lösung durch Natrium ein Carbinol oder Pinakon entstünde, erwies sich als irrig, da stets das angewandte Anthraphenon unverändert zurückerhalten werden konnte. Dagegen gelang die Reduction in eisessigsaurer Lösung, wenn man 1—1½ Stunden mit gleicher Menge Zinkstaub kochte. Die vom Zink getrennte Lösung wurde in Wasser gegossen, schwach erwärmt und die klebrige, weisse Masse abfiltrirt, getrocknet und so lange aus Weingeist krystallisirt, bis sie weiss wurde. Wir erhielten weisse, glänzende Nadeln, die bei 101° scharf schmolzen und in alkoholischer Lösung schwach ammoniakalische Silberlösung stark reducirten; mit Chromsäure in eisessigsaurer Lösung erhitzt, erhielten wir Anthrachinon.

0.15 g Sbst.: 0.4874 g CO_2, 0.0813 g H_2O. — 0.1498 g Sbst.: 0.487 g CO_2, 0.079 g H_2O.

$C_{14}H_{11}.CO.C_6H_5$. Ber. C 88.73, H 5.63.
Gef. » 88.61, 88.66, » 6.02, 5.86.

Zahlreiche, mit Essigsäureanhydrid und mit Benzoylchlorid beim Siedepunkt des Anhydrids resp. Chlorids, sowie bei höheren Temperaturen in der Bombe ausgeführte Versuche ergaben die Abwesenheit von Hydroxylgruppen, da das Hydroproduct intact blieb. Die Wasserstoffe haben sich also nicht an eine Carbonylgruppe, um etwa $>CH.OH$ zu bilden, sondern an die zwei in Mesostellung befindlichen CH-Gruppen angelagert, sodass diese Verbindung wohl auch als Benzoyl-Dihydroanthracen zu betrachten ist; mit dieser Anschauung steht auch das Verhalten gegen Silbernitrat und das Resultat der Oxydation in bestem Einklang.

Nitroanthraphenon.

20 g Anthraphenon wurden in 1000 g Eisessig gelöst und 14—15 g Salpetersäure (spec. Gewicht 1.5) langsam in die kalt gehaltene Lösung zutropfen gelassen. Nach mehrstündigem Stehen wird diese Lösung auf 50° erwärmt, in Wasser gegossen und abgesaugt; der Filterrückstand wird mit Ammoniak digerirt, wodurch theerige Verunreinigungen in Lösung gehen, abermals abgesaugt, auf dem Wasserbade getrocknet und aus Weingeist umkrystallisirt. Wir erhielten metallisch glänzende, goldgelbe Nädelchen, die bei 174° schmolzen.

0.155 g Sbst.: 0.4405 g CO_2, 0.0609 g H_2O.

$C_{21}H_{13}(NO_2)O$. Ber. C 77.43, H 4.29.
Gef. » 77.06, » 3.97.

Die Nitrogruppe kann entweder ein Wasserstoffatom im Benzolring des Anthracens oder im Benzoylrest oder endlich in den Mesogruppen ersetzen; im ersten Falle müsste bei der Oxydation Nitroanthrachinon, im zweiten eine Nitrobenzoësäure und Anthrachinon, im dritten Anthrachinon neben Benzoësäure entstehen; wir erhielten aber nur Anthrachinon, und es war daher entweder der Wasserstoff der Mesogruppe oder jener des Benzoylrestes nitrirt; es bedarf noch einer weiteren Untersuchung, ob bei dieser Oxydation eine Nitrobenzoësäure oder Benzoësäure allein gebildet wird.

Bei der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure wird keine Amidoverbindung gebildet, sondern Dihydroanthraphenon regenerirt, während der Stickstoff Ammoniak bildet.

$$C_{21}H_{13}(NO_2)O + 10\,H = NH_3 + 2\,H_2O + C_{21}H_{16}O.$$

Das Ammoniak konnte bei einer anderen Probe des Nitrokörpers, der nicht mit Ammon behandelt war, als Platinsalmiak leicht erkannt werden; nach wiederholtem Umkrystallisiren wurde der Schmelzpunkt der hierbei entstehenden Hydroverbindung zu 100—101° gefunden; auch die Elementaranalyse der Krystalle bestätigte die Anschauung.

Es soll uns vorbehalten sein, diese Reduction unter verschiedenen abzuändernden Verhältnissen zu studiren.

Tribenzoylanthracen.

Aus dem bei der Extraction erhaltenen, oben erwähnten Rückstande von ca. 20 g konnten durch Umkrystallisiren aus grösseren Mengen Benzol und schliesslich Nitrobenzol gelbe Krystalle von über 300° liegendem Schmelzpunkt erhalten werden. Dieselben färben concentrirte Schwefelsäure dunkelroth.

0.1515 g Sbst.: 0.4761 g CO_2, 0.0668 g H_2O. — 0.1945 g Sbst.: 0.6119 g CO_2, 0.0819 g H_2O.

$C_{14}H_7(CO.C_6H_5)_3$. Ber. C 85.71, H 4.5.
Gef. » 85.70, 85.75, » 4.8, 4.67.

Wenn man sich die beiden Wasserstoffe der in der Mesostellung befindlichen CH-Gruppen durch Benzoylreste ersetzt vorstellt, so müsste ein drittes Wasserstoffatom entschieden im Benzolkern substituirt sein. Bei beschränkter Oxydation könnte ein Benzoyl-Anthrachinon,

$$C_6H_5.CO.C_6H_3<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_6H_4,$$

erhalten werden. Als wir 1 g Tribenzoylanthracen mit 0.5 g Chromsäure bei Gegenwart von Eisessig oxydirten, erhielten wir eine

dem Aeussern nach dem Anthrachinon sehr ähnliche Substanz, die in langen, gelblichen, verfilzten Nadeln krystallisirte, welche sich aber bereits bei 255—256° verflüssigten. Leider mussten wir wegen Substanzmangel auf ihre Reindarstellung verzichten! Bei Behandlung mit überschüssiger Chromsäure konnten schliesslich Anthrachinon und Benzoësäure constatirt werden.

Tetrahydrotribenzoylanthracen.

Die Darstellung dieses Derivats gelingt leicht, wenn das Benzoylderivat, in Eisessig suspendirt (es ist darin sehr schwer löslich), längere Zeit mit Zinkstaub gekocht wird, bis die Lösung vollständig klar geworden ist. Die vom Zinkstaub getrennte Lösung wird durch Destillation concentrirt, dann in Wasser gegossen. Die Ausscheidung wird filtrirt, getrocknet und mit Aether im Extractionsapparat behandelt. Der hierbei resultirende Rückstand wird anfangs aus Benzol, dann aus Eisessig krystallisirt. Aus dem ätherischen Auszug, der durch Schmiere und Harze gebräunt ist, kann man durch Destillation nur wenig Substanz gewinnen. Das Tetrahydroproduct wird in gelben Säulen (Schmp. 187—188°) gewonnen, die sich mit concentrirter Schwefelsäure tief grün färben. Ammoniakalische Silberlösung wurde beträchtlich reducirt. Da mit Essigsäureanhydrid weder bei 130° noch bei höherer Temperatur im Einschmelzrohr ein Ester erhalten werden konnte, kann man auf Abwesenheit von Hydroxyl schliessen. Mit Chromsäure erhielten wir Benzoësäure und Anthrachinon.

Da nach der Elementaranalyse ein Tetrahydroproduct vorliegt, dürften zwei der addirten Wasserstoffatome in den seitenständigen Benzolringen des Anthracenkerns angelagert sein.

0.1618 g Sbst.: 0.5037 g CO_2, 0.0785 g H_2O. — 0.1511 g Sbst.: 0.4718 g CO_2, 0.0712 g H_2O.

$C_{14}H_{11}(CO.C_6H_5)_3$.	Ber.	C 85.00	H 5.20.
	Gef.	» 84.90, 85.10,	» 5.37, 5.16.

Die Einwirkung der Chloride zweibasischer Säuren auf Anthracen, bei Gegenwart von Chloraluminium oder Zinkstaub, soll den Gegenstand weiterer Mittheilungen bilden.

508. A. Nabl: Ueber die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Thiosulfate.

(Vorläufige Mittheilung.)

[Aus dem III. k. k. chemischen Universitäts-Laboratorium des Prof. Dr. Ed. Lippmann in Wien.]

(Eingegangen am 13. August; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. R. Pschorr.)

Gelegentlich von Versuchen, die zu dem Zwecke ausgeführt wurden, das neuerdings wieder von Bernthsen und Bazlen[1]) beschriebene hydroschwefligsaure Natrium durch Oxydation von Natriumthiosulfat mit berechneten Mengen Wasserstoffsuperoxyd herzustellen, fand ich, dass bei Einwirkung von schwefelsäurefreiem Wasserstoffsuperoxyd auf Natriumthiosulfat, im molekularen Verhältniss, kein Natriumhydrosulfit gebildet wird; wohl findet aber eine Reaction statt, die durch eine merkliche Temperaturerhöhung constatirt werden kann, und welche auf eine theilweise Oxydation des Natriumthiosulfats zu Natriumsulfat[2]), sowie auf eine unter Bildung von Natriumsulfit erfolgende Entstehung einer basisch reagirenden Verbindung zurückgeführt werden kann. Rothes Lakmuspapier wird, in die Lösung getaucht, schwach blau gefärbt. Leichter kann man sich hiervon überzeugen, wenn man zu einer ziemlich concentrirten Natriumthiosulfatlösung, die mit rother Lakmuslösung versetzt ist, einige Tropfen Wasserstoffsuperoxyd hinzufügt; schüttelt man um, so tritt sofort starke Blaufärbung ein. Ich habe also im ersten Falle das für die Bildung dieser Base günstige Verhältniss von Wasserstoffsuperoxyd zu Natriumthiosulfat bereits überschritten; denn die Lösung büsste in kurzer Zeit auch ihre basische Reaction ein, trübte sich und roch deutlich nach Schwefelwasserstoff. Der basische Körper wurde also durch einen Ueberschuss von Wasserstoffsuperoxyd zersetzt.

Ich suchte nun festzustellen, wie viele Moleküle Natriumthiosulfat bei Bildung dieser Base mit Wasserstoffsuperoxyd reagiren. Dies konnte jedoch nur empirisch und approximativ ermittelt werden, da das Titriren des nach Behandlung mit bestimmten Mengen Wasserstoffsuperoxyd zurückgebliebenen Natriumthiosulfats aus später zu erwähnenden Gründen nicht durchführbar erschien. Immerhin dürfte dieses Verhältniss $2Na_2S_2O_3 : H_2O_2$ sein, doch bedarf diese Annahme noch einer analytischen Bestätigung. Da jedoch bei der Bildung der Base neutrales Natriumsulfat und neutrales Natriumsulfit entstehen, das Natrium also ganz an die Säuren gebunden ist, so dürfte diese Ver-

[1]) Diese Berichte 33, 126.

[2]) Bei Anwendung von $4H_2O_2$ entsteht ein Molekül Natriumsulfat und freie Schwefelsäure, deren volumetrische Bestimmung von S. Eliasberg im Laboratorium von A. Classen zur Analyse des Natriumthiosulfates verwendet wurde. Diese Berichte 19, 322.

bindung durch theilweise Anlagerung der Elemente des Wasserstoffsuperoxydes an Schwefel entstehen, und die Reactionsgleichung könnte folgendermaassen aufgefasst werden:

$$2\,Na_2S_2O_3 + H_2O_2 = Na_2SO_4 + Na_2SO_3 + S_2H.OH.$$

Die erwähnte Formel soll übrigens noch nicht das letzte Wort sein. Da jedoch eine Base als nichts anderes aufzufassen ist, als eine Verbindung, in deren wässriger Lösung Hydroxylionen vorhanden sind — dieselben hier aber nur durch das Wasserstoffsuperoxyd angelagert sein können —, so müssen in demselben wohl zwingender Weise Hydroxyle angenommen werden[1]).

Was nun die Base selbst betrifft, so gelang es bis jetzt nicht, sie in grösseren Mengen fest zu erhalten und zu analysiren; sie ist weder mit Lauge noch mit Wasserdampf flüchtig und ebenso wie ihre bis jetzt hergestellten Salze in Alkohol unlöslich. Zur Darstellung der Base fügt man zu einer gewogenen Menge Natriumthiosulfat, das in wenig Wasser gelöst und mit einigen Tropfen Lakmuslösung versetzt ist, in nicht zu grossen Portionen die nach der früher aufgestellten Gleichung berechnete Menge Wasserstoffsuperoxyd, indem man stets unter Umschütteln mit einer $^2/_{10}$-Normalsalzsäure neutralisirt. Concentrirtere Säure darf nicht verwendet werden, da die Salzsäure, falls sie keine gebildete Base vorfindet, das Natriumthiosulfat, wie bekannt, unter Schwefelabscheidung zersetzt. Nach vollendeter Reaction giebt man etwas Salzsäure zu und dampft am Wasserbade zur vollständigen Trockniss ab, um das eventuell noch unzersetzt gebliebene Natriumthiosulfat zu zersetzen. Dann nimmt man in Wasser auf und filtrirt vom Schwefel ab. Das Filtrat giebt mit Mercurichlorid unter theilweiser Reduction ein Mercuromercurichlorid-Doppelsalz, das mit heissem Wasser gewaschen und dann mit Schwefelwasserstoff zersetzt wird. Das Filtrat vom Quecksilbersulfid giebt, am Wasserbade fast bis zur Trockniss eingedampft, mit Alkohol und verdünnter Schwefelsäure einen feinen, wattigen Niederschlag des schwefelsauren Salzes; filtrirt man dasselbe ab, wäscht mit Aetheralkohol, löst in Wasser und versetzt mit reinstem Baryumcarbonat, so erhält man im Filtrat eine farblose, jedoch grün fluorescirende Lösung, welche stark alkalisch reagirt. Obwohl diese Methode bis jetzt die einzige war, um die Base rein zu erhalten, so sind die Ausbeuten, der langsamen Zersetzung des Quecksilbersalzes wegen, recht schlechte, und ich kann von diesem Verfahren keinen weiteren Gebrauch machen.

Andere Methoden liefern ein mit Natriumsulfat verunreinigtes Product; ich beabsichtige deshalb das schwefelsaure Salz der Base aus Baryumthiosulfat durch Zugabe der berechneten Mengen Wasserstoffsuperoxyd unter Neutralisation mit Schwefelsäure herzu-

[1]) Diese Berichte 38, 1709.

stellen, da dann die Trennung vom Baryumsulfat viel leichter durchzuführen ist, als jene vom Natriumsulfat.

Die Lösung der Base fällt aus Silbernitrat in der Kälte und aus Kupfersulfat in der Wärme die Oxyde, aus Eisenchlorid und Uranacetat die Hydroxyde, Fehling'sche Lösung wird beim Kochen langsam reducirt, mit Zinnchlorid entsteht jedoch Schwefelzinn. Mit Platinchlorid giebt die Base ein Doppelsalz, das in der Hitze schnell, in der Kälte langsamer reducirt wird. Die zuverlässigste Reaction ist jedoch die Bildung des Quecksilberdoppelsalzes mit Mercurichlorid, und da dasselbe unter theilweiser Reduction entsteht, so wird der weisse Niederschlag durch Ammoniak schwarz gefärbt.

Wahrscheinlich hat man es hier mit einer Substanz zu thun, in deren Molekül man allen Grund hat, die Bindung der OH-Gruppe an Schwefel anzunehmen. Ein Analogon ist im Trimethylsulfinhydroxyd von Cahours[1]) bekannt. Dasselbe zeichnet sich, wie die beschriebene Verbindung, durch stark alkalische Reaction aus und zeigt gleich dieser ein ähnliches Verhalten wie Kalihydrat. Doch grösser schien mir die Analogie mit dem Hydroxylamin zu sein, das ebenfalls basisch reagirt, Metalldoppelsalze unter Reduction bildet, und dessen Zusammensetzung mit der allerdings von mir nur vorläufig in Betracht gezogenen Formel dieser Base einige Aehnlichkeit besitzt.

Diese vorläufige Mittheilung möge mir das Recht geben, die Base, ihre Salze und Doppelsalze, sowie die Reactionen zu studiren. Auch soll das Verhalten von Wasserstoffsuperoxyd zu Polythionaten den Gegenstand weiterer Untersuchungen bilden.

Diese Arbeit, sowie die weiteren Untersuchungen, wurden auf Veranlassung Prof. Ed. Lippmann's begonnen, dem ich nicht nur die Anregung, sondern auch rath- und thatkräftigste Unterstützung während der Ausführung verdanke.

---

509. A. Wohl und C. Neuberg: Zur Kenntniss des Glycerinaldehyds.

[Mittheilung aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

Eingeg. am 1. Nov.; vorgetr. in der Sitzung vom 9. Juli von Hrn. A. Wohl.)

Vor etwa zwei Jahren hat der Eine von uns[2]) über die Synthese des *r*-Glycerinaldehydes durch Oxydation des Acroleïnacetals und Spaltung des so erhaltenen Glycerinaldehydacetals kurz berichtet. Damit war der Aldehydzucker der Dreikohlenstoffreihe nicht nur zum ersten Male mit Sicherheit nachgewiesen[3]), sondern auch als racemische

[1]) Ann. d. Chem. 135, 355. [2]) A. Wohl, diese Berichte 31, 1796 u. 2394.
[3]) Vgl. die diesbez. Darlegungen weiter unten.

Verbindung in reinem Zustande leicht zugänglich gemacht. Der krystallisirte Zucker erwies sich bei der kryoskopischen Untersuchung als bimolekular; in wässriger Lösung ging derselbe langsam in der Kälte, schnell in der Wärme in die monomolekulare Form über.

Später fanden Fenton und Jackson[1]) für den krystallisirten Glykolaldehyd und Bertrand[2]) für das Dioxyaceton ebenfalls bimolekulare Zusammensetzung. Für die höheren Zuckerarten, von den Tetrosen an, sind Beobachtungen nach dieser Richtung hin niemals gemacht worden. Das Zusammentreten zu Doppelmolekeln erscheint demnach als allgemeine Eigenschaft der niederen Zucker.

Die nähere Untersuchung des Glycerinaldehyds, über die wir im Folgenden berichten, hat gezeigt, dass auch in einigen anderen Punkten das Verhalten dieser Verbindung verschieden ist von dem Befund bei den höheren Gliedern der Zuckergruppe.

Während bei diesen durch Alkohol und Salzsäure aus den primär gebildeten Acetalen leicht ätherartige Verbindungen, die Alkylglucoside Fischer's, entstehen, verhält sich der Glycerinaldehyd — für den Glykolaldehyd ist dieses schon von Fischer und Giebe[3]) gefunden worden — mehr wie ein einfacher Aldehyd und liefert nur ein Acetal.

Ein gleiches normales Aldehydverhalten zeigt der Glycerinaldehyd auch bei der Reaction mit fuchsinschwefliger Säure[4]) und ferner mit Phloroglucin, demgegenüber er sich wie der Form- und Acetaldehyd verhält[5]).

Bei Gegenwart einer Spur eines Condensationsmittels — Schwefelsäure, Salzsäure oder Chlorzinklösung — entsteht fast augenblicklich bei 60—80° und langsam in der Kälte eine krystallinische Substanz, unabhängig vom Mengenverhältniss der vorhandenen Componenten, aus einem Molekül Glycerinaldehyd und zwei Molekülen Phloroglucin nach der Gleichung:

$$C_3H_6O_3 + 2C_6H_6O_3 = H_2O + C_{15}H_{16}O_8.$$

Da die Bildung dieser Verbindung noch mit wenigen Tropfen einer $^1/_4$-procentigen Glycerinaldehydlösung erfolgt, so kann sie zur Erkennung und Abscheidung dienen und gestattet zugleich eine Unterscheidung vom isomeren Dioxyaceton, das unter gleichen Bedingungen kein ähnliches Condensationsproduct liefert.

Dass die niederen Zucker den Aldehydcharakter schärfer hervortreten lassen und sich zu Doppelmolekeln vereinigen, die höheren nicht, erscheint leicht verständlich durch folgende Erwägung.

---

[1]) Journ. Chem. Soc. 71, 376. [2]) Compt. rend. de l'Acad. 129, 341.

[3]) Diese Berichte 30, 3053.

[4]) Auch bei Gegenwart von überschüssiger schwefliger Säure; ebenso verhält sich Phenylglycerinaldehyd (E. Fischer) und Glykolaldehyd (Fenton).

[5]) Vgl. dagegen bez. der höheren Zucker E. Fischer u. Jennings, diese Ber. 27, 1355, Councler, diese Berichte 28, 27.

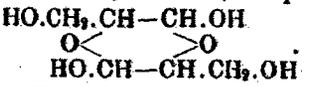
Es ist bekannt, dass Säuren wie Aldehyde, die Hydroxylgruppen enthalten, das Bestreben zeigen, durch Lactonbildung in eine stabilere Form überzugehen, insbesondere in die begünstigte Form der γ-Lactone z. B.:



Ziemlich sicher ist, dass eine solche Configuration in den Alkylglucosiden[1]) E. Fischer's, sehr wahrscheinlich, dass sie im Rohrzucker[2]) vorliegt.

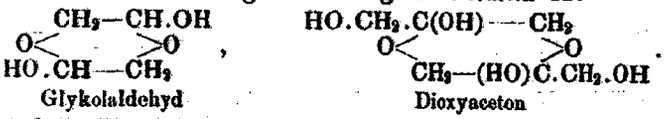
Solche Lactone stellen innere Halbacetale dar, d. h. Verbindungen, in denen die Aldehydgruppe intramolekular in eine Hydroxylgruppe eingegriffen hat.

Entsprechend der Erfahrung, dass eine Lactonbildung solcher Art besonders in der γ-Stellung bevorzugt ist, wird ein mehr oder minder vollständiger Uebergang in diese Form nur bei den höheren Zuckerarten möglich sein, nicht aber beim Glycerinaldehyd und den übrigen niederen Zuckern. Wohl aber ist hier durch Zusammentritt zweier Moleküle die Entstehung eines stabilen Gebildes ähnlicher Art, also eines Halbacetals, denkbar, entsprechend der Formel:



Von einer solchen Verbindung ist zu erwarten, dass sie, wie oben angegeben, in wässriger Lösung langsam in der Kälte, schnell in der Wärme zur monomolekularen Form verseift wird, geht doch auch ein längst bekanntes Halbacetal, das Chloralalkoholat, in Berührung mit Wasser allmählich in das Hydrat über[3]).

Auf Grund der analogen Beobachtungen von Fenton und Jackson am Glykolaldehyd und von Bertrand am Dioxyaceton kommen diesen Verbindungen dann folgende Formeln zu:



Glykolaldehyd — Dioxyaceton

Auf die Bimolekularität dieser Verbindungen im festen Zustande gründet sich die Annahme, dass auch beim Glycerinaldehyd der Eingriff der Aldehydgruppe analog, d. h. in die α-ständige Hydroxylgruppe erfolgt ist.

In wässriger Lösung zeigt der Glycerinaldehyd im Uebrigen die bekannten Eigenschaften der anderen Zucker. Durch Brom wird derselbe zur zugehörigen Säure oxydirt, mit Hydrazinen vereinigt er sich zu Hydrazonen und Osazonen.

[1]) E. Fischer, diese Berichte 26, 2400.
[2]) A. Wohl, diese Berichte 28, 2084; E. Fischer, diese Berichte 26, 2405.
[3]) Diese Berichte 28, R. 1013.

Das Oxim wurde nicht krystallisirt erhalten, aber die nach dem Trocknen in vacuo über Phosphorpentoxyd resultirende Substanz von Glycerinconsistenz gab bei der Analyse befriedigende Zahlen. Ausgezeichnet ist diese Verbindung vor den Oximen der übrigen Oxyaldehyde durch die Leichtigkeit, mit der sie Blausäure verliert. Es gelingt deshalb einfach durch Erhitzen mit Alkali, einen Abbau des Glycerinaldehyds zum Glykolaldehyd auszuführen, und diesen, wenn auch in bescheidener Ausbeute, in Form seines Phenylosazons und leichter in der seines *p*-Nitrophenylosazons zu isoliren; diese letzte Verbindung stellt ein äusserst charakteristisches Derivat des Glykolaldehyds dar.

Da der eine von uns mit Hülfe der Oxime den Abbau des Traubenzuckers bis zur Tetrose durchgeführt[1]) und kürzlich Fenton[2]) unter Benutzung des gleichen Verfahrens den Glykolaldehyd zum Formaldehyd abgebaut hat, so fehlt für den vollständigen Abbau des Traubenzuckers nunmehr nur noch der Uebergang von einer Tetrose zum Glycerinaldehyd.

Von besonderem Interesse erschien es, mit Hülfe der Phloroglucinprobe auf Glycerinaldehyd die Oxydation des Glycerins und die Acrosenbildung aus reinem Glycerinaldehyd zu verfolgen. E. Fischer und Tafel[3]) haben gezeigt, dass die nach verschiedenen Oxydationsmethoden erhaltene Glycerose im Wesentlichen aus Dioxyaceton[4]) besteht. Sie vermuthen, dass daneben etwas Glycerinaldehyd entstanden sei, es gelang aber nicht, bei der Anlagerung von Blausäure die neben Trioxyisobuttersäure in sehr geringen Mengen erhaltene Säure mit der Erythroglucinsäure sicher zu identificiren. Die sonst für die Anwesenheit des Aldehyds angeführten, damals wohlberechtigt erscheinenden Gründe[5]) sind nicht mehr beweisend, denn es hat sich inzwischen gezeigt, dass der Glycerinaldehyd nicht mit Bierhefe[6]) vergährt, und aus dem Folgenden ergiebt sich, dass auch aus der Bildung von α-Acrose die Präexistenz eines Aldehyds in der Glycerose nicht gefolgert werden kann.

Das Vorhandensein von Glycerinaldehyd konnten wir in dem mit Brom oxydirten Bleiglycerat nachweisen durch Darstellung des oben erwähnten, charakteristischen Phloroglucinderivates, das wir aus einer nach dieser Vorschrift bereiteten Glycerose in geringer Menge erhielten.

Dagegen zeigte es sich auf dem gleichen Wege, dass die mit Brom und Soda gewonnene Rohglycerose kein Phloroglucinderivat

---

[1]) Diese Berichte 26, 730; 32, 3666. [2]) Proc. Chem. Soc. 16, 148.

[3]) Diese Berichte 22, 106; Piloty hat später gezeigt (diese Berichte 30, 3161), dass der Glycerosesyrup, den man durch Einwirkung von Bromdampf auf Bleiglycerat gewinnt, mindestens 58 pCt. Dioxyaceton, neben anderen Producten, enthält.

[4]) Diese Berichte 20, 3384. [5]) Diese Berichte 22, 110; 23, 212.

[6]) A. Wohl, diese Berichte 31, 1800; Emmerling, diese Berichte 32, 542.

lieferte, also keine nachweisbaren Mengen Aldehyd enthielt. Gerade diese Rohglycerose hatte zu einer bequemeren Gewinnung der α-Acrose gedient. Daraus folgt aber, dass α-Acrose auch aus dem Dioxyaceton allein entstehen kann.

Das erscheint leicht erklärlich, wenn auch bei den Triosen, wie es Lobry de Bruyn[1]) für die höheren Zuckerarten nachgewiesen hat, Aldose und Ketose in alkalischer Lösung durch Verschiebung einer Hydroxylgruppe in einander übergehen, sodass gleichgültig, ob man von dem einen oder dem anderen Isomeren ausgeht, immer Beide in der alkalischen Lösung, wenn auch nur vorübergehend, vorhanden sind.

Die Prüfung dieser Frage zeigte, dass in einer alkalischen, zunächst von Glycerinaldehyd freien Glyceroselösung auch bei längerem Stehen Reaction auf Glycerinaldehyd nicht eintrat. Wenn also die Annahme einer Umwandlung von Dioxyaceton in Glycerinaldehyd zutraf, dann musste der Aldehyd in dem Maasse wie er entstanden war, sofort weiter verändert worden sein. Das aber musste sich dadurch beweisen lassen, dass man, vom Glycerinaldehyd oder vom Dioxyaceton ausgehend, in beiden Fällen das gleiche Condensationsproduct erhielt.

In der That zeigte sich, dass unter geeigneten Bedingungen Lösungen von reinem Glycerinaldehyd und Lösungen von Rohglycerose, die durch die Phloroglucinprobe als aldehydfrei erkannt waren, jede für sich nach der Condensation mittels Alkali und Behandlung mit Hydrazinen die gleichen β-Acrosazone lieferte.

Dadurch ist dann auch für die Triosen der Uebergang von Aldose und Ketose in einander, bezw. die Bildung eines gemeinsamen Zwischenproductes[2]) in alkalischer Lösung erwiesen.

Experimenteller Theil.

Glycerinaldehyd, $CH_2(OH).CH(OH).CHO$.

100 g Acroleïnacetal werden in 900 ccm Wasser durch Turbiniren suspendirt und zu der auf 2—3° erhaltenen Flüssigkeit unter dauerndem, lebhaftem Rühren 5/4 der theoretisch erforderlichen Menge einer ca. 6-procentigen Permanganatlösung tropfenweise im Verlauf von etwa 2½ Stdn. zugefügt. Nach Verschwinden des Permanganats wird aufgekocht, abgesaugt, ausgewaschen und das Filtrat bis zur möglichst vollständigen Abscheidung des Glycerinaldehydacetals mit

[1]) Diese Berichte 28, 3078.

[2]) Dieses dürfte wohl in dem der Aldose und Ketose gemeinsamen, ungesättigten Alkohol X.C(OH):CH(OH) zu suchen sein, eine Annahme, die erklärt, weshalb aus jedem der drei Zucker Fructose, Glucose oder Mannose nothwendig bei der Umlagerung die Ketose und die beiden sterisch isomeren Aldoseformen zusammen auftreten. Auf die Möglichkeit des Auftretens der Form X.C(OH) = CH(OH) in alkalischer Lösung hat auch bereits E. Fischer gelegentlich hingewiesen (diese Berichte 28, 1149).

Pottasche versetzt; hiervon ist fast 1 kg pro Liter Flüssigkeit erforderlich. Das abgeschiedene Oel wird abgehoben, der in der Flüssigkeit noch gelöste Rest derselben durch Ausschütteln mit viel Aether entzogen. Die ätherische Lösung wird mit dem freiwillig abgeschiedenen Oel vereinigt und hinterlässt nach dem Trocknen über geglühtem Kaliumcarbonat und Verdunsten völlig reines und farbloses Glycerinaldehydacetal.

Ausbeute ca. 50 g, d. i. fast 40 pCt. der Theorie, statt 30 pCt. nach der früheren Vorschrift [1]); dass eine Vermehrung des Permanganats bei solchen Oxydationen die Ausbeute erhöht, haben zuerst Fischer und Hoffa [2]) beim Phenylglycerinaldehyddimethylacetal gefunden.

Das Acetal lässt man zwei Tage lang bei Zimmertemperatur mit der 10-fachen Menge $^1/_{10}$-Normal-Schwefelsäure stehen, in der es sich rasch löst. Entfernt man nach dieser Zeit die Schwefelsäure mit Baryt und einen Ueberschuss des Letzteren sofort durch Einleiten von Kohlensäure und engt das Filtrat zuerst in vacuo bei 35—40°, dann über Schwefelsäure im Exsiccator ein, so erstarrt der völlig farblose Syrup nach mehreren Wochen zu einem Brei rein weisser Krystalle. Ist man im Besitz einiger Impfsplitter, so erfolgt bei öfterem Umrühren in 2—3 Tagen vollständige Krystallisation.

Der resultirende *r*-Glycerinaldehyd ist aschefrei und nach dem Waschen mit Methylalkohol fast rein. Er zeigt den Schmp. 130°, der nach Umkrystallisiren aus 40-procentigem Methylalkohol und Trocknen in vacuo über Phosphorpentoxyd auf 138° (corr.) steigt. Der Zucker bildet farblose, zugespitzte Nadeln oder Prismen, die bisweilen sternförmig gruppirt erscheinen und wie die Kohlehydrate im Allgemeinen in organischen Solventien schwer, in Wasser ziemlich löslich sind.

Der Glycerinaldehyd lässt sich seiner wässrigen Lösung durch Bleiessig und Ammoniak entziehen. Der durch diese Reagentien hervorgerufene, pulvrige, weisse Niederschlag, der sich beim Trocknen an der Luft gelb färbt, wird in wässriger Suspension durch Kohlensäure, Schwefelwasserstoff oder verdünnte Schwefelsäure zersetzt; die resultirende Flüssigkeit reducirt Fehling'sche Lösung wieder in der Kälte. Normales Bleiacetat fällt den Zucker nicht, Bleizucker und Ammoniak nur unvollkommen.

Glycerinaldehyd-methylphenylhydrazon, $CH_2(OH).CH(OH).CH{:}N.N(CH_3)(C_6H_5)$.

Eine concentrirte, wässrige Lösung von 0.9 g Glycerinaldehyd wird mit einer alkoholischen Lösung von 1.2 g Methylphenylhydrazin

[1]) A. Wohl, diese Berichte 31, 1796. [2]) Diese Berichte 31, 1995.

langsam während 2 Stdn. auf dem Wasserbad bei 50—60° eingeengt. Der restirende hellgelbe Syrup erstarrt beim Reiben mit einem Glasstab in wenigen Minuten krystallinisch. Man wäscht den Krystallbrei mit Ligroïn und krystallisirt den ungelösten Rückstand aus 60-procentigem Alkohol um, woraus sich die reine Substanz nicht sofort, sondern erst im Verlauf einiger Stunden abscheidet. Ausbeute 1.55 g = 80 pCt. der Theorie.

Das Hydrazon löst sich etwas in kaltem Methyl-, Aethyl- und Amyl-Alkohol, leicht in allen dreien in der Wärme; in kaltem Wasser ist es fast unlöslich, leicht löslich in heissem Wasser und ebenso in heissem Schwefelkohlenstoff, Benzol, Toluol, Aceton, Essigsäure und Essigester, äusserst leicht in heissem Pyridin, wenig löslich in Aether und fast garnicht in Ligroïn. Aus einem Gemisch von Benzol und Ligroïn schiesst der Körper in farblosen, glänzenden Plättchen oder bei langsamer Abscheidung in prismatischen Nadeln an; derselbe schmilzt bei 120° zu einer farblosen Masse, die beim Erkalten bisweilen wieder krystallinisch erstarrt und sich erst gegen 220° unter Gasentwickelung zersetzt; das in Wasser suspendirte Hydrazon reducirt Fehling'sche Lösung beim Kochen.

0.1380 g Sbst.: 17.1 ccm N (16°, 764 mm).

$C_{10}H_{14}O_2N_2$. Ber. N 14.43. Gef. N 14.49.

Glycerinaldehyd-diphenylhydrazon, Schmp. 135°.

$CH_2(OH).CH(OH).CH{:}N.N(C_6H_5)_2$.

Darstellung und Eigenschaften entsprechen den bei dem Methylphenylhydrazon gemachten Angaben.

0.1407 g Sbst.: 13.3 ccm N (16°, 766 mm).

$C_{15}H_{16}O_2N_2$. Ber. N 10.94. Gef. N 11.02.

Glycerinaldehyd-*p*-bromphenylosazon, Schmp. 168°.

$CH_2(OH).C(:N.NH.C_6H_4Br).CH{:}N.NH.C_6H_4Br$.

Das Osazon ist ziemlich löslich in warmem Methyl-, Aethyl- und Amyl-Alkohol, leicht in heissem Benzol, Toluol, Essigester, Eisessig, Chloroform, Aceton, Aethyläther und Pyridin, schwerer in Schwefelkohlenstoff und nicht in Ligroïn. Auch von heissem Wasser wird es etwas aufgenommen und reducirt Fehling'sche Lösung.

0.1377 g Sbst.: 15.5 ccm N (15°, 766 mm). — 0.2551 g Sbst. (nach dem Glühen mit Kalk): 13.5 ccm $^1/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{15}H_{14}N_4Br_2O$. Ber. N 13.15, Br 42.25.
Gef. » 13.29, » 42.34.

In guter Ausbeute (ca. 85 pCt.) und fast sofortiger Reinheit wird das Bromphenylosazon und auch das früher beschriebene Phenylosazon erhalten, wenn man die Componenten in essigsaurer Lösung 3 Tage bei 40° im Brutschrank digerirt.

r-Glycerinsäure, $CH_2(OH).CH(OH).COOH$.

3 g Glycerinaldehyd, in 100 ccm Wasser gelöst, wurden mit 7.5 g Brom versetzt und dessen Auflösung durch Schütteln beschleunigt. Nach 24-stündigem Stehen wurde das Brom in der üblichen Weise entfernt, die filtrirte Flüssigkeit in vacuo zum Syrup eingeengt, und dieser mehrfach mit heissem, absolutem Alkohol extrahirt. Die vereinigten alkoholischen Auszüge wurden dann am Rückflusskühler mit Kupfercarbonat gekocht, vom Ungelösten abfiltrirt und auf dem Wasserbad bis auf wenige ccm eingedampft. Nach 24 Stdn. war die Flüssigkeit von blaugrünen Kryställchen durchsetzt, die abgesaugt, mit wenig absolutem Alkohol gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurden.

Die Ausbeute an reinem Kupfersalz betrug 0.98 g = 21.2 pCt der Theorie. Daraus, wie aus der Unmöglichkeit, aus dem Oxydationsproduct direct in der sonst üblichen Weise ein einheitliches Calciumsalz zu isoliren, lässt sich entnehmen, dass der empfindliche Glycerinaldehyd nicht in so glatter Weise durch Brom zur zugehörigen Oxysäure oxydirt wird wie die höheren Aldehydzucker.

0.1770 g Sbst.: 0.1700 g CO_2, 0.0621 g H_2O. — 0.3804 g Sbst.: 0.0962 g CuO.

$C_6O_3H_{10}Cu$. Ber. C 26.37, H 3.66, Cu 23.08.
Gef. » 26.19, » 3.90, » 23.21.

Chlorhydrin des Glycerinaldehyds (Oxychlorpropionaldehyd), $CH_2(OH).CHCl.CHO$.

Halogenwasserstoffester der höheren Zuckerarten sind nicht bekannt; vom Glycerinaldehyd ist aber unschwer ein Derivat zugänglich, in welchem eine Hydroxylgruppe der Muttersubstanz durch Chlor ersetzt ist.

Diese Verbindung entsteht aus dem Oxychlorpropionaldehyddiäthylacetal[1]), $CH_2(OH).CHCl.CH(OC_2H_5)_2$, das selbst das Anlagerungsproduct von unterchloriger Säure an Acroleïnacetal darstellt und durch Alkalicarbonat in Glycerinaldehydacetal übergeht.

Zur Darstellung des freien Oxychlorpropionaldehyds wurden 5 g des Acetals mit der 12-fachen Menge $^1/_{10}$-Normal-Schwefelsäure eine halbe Stunde unter Rückfluss auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dieser Zeit reducirt die Flüssigkeit Fehling'sche Lösung bei Zimmertemperatur nach kurzem Stehen und augenblicklich bei 50°. Schüttelt man die saure hydrolysirte Lösung mehrmals mit je 75 ccm Aether aus, so hinterbleibt beim Verdunsten der über geglühtem

[1]) A. Wohl, diese Berichte 31, 1799.

Natriumsulfat getrockneten Aetherauszüge der freie Aldehyd als schwach gelb gefärbtes, schweres Oel, das in kaltem Wasser untersinkt, sich beim Erwärmen aber langsam darin löst und mit Alkohol und Aether beliebig mischbar ist. Alkalische Quecksilberlösung und ammoniakalische Silberlösung werden schon in der Kälte reducirt.

Der Oxychlorpropionaldehyd siedet ähnlich dem Chlorpropionaldehyd auch im Vacuum nicht ganz unzersetzt; unter 30 mm geht bei 118° ein schwach gelbgefärbtes, dickflüssiges Liquidum über, das sich an der Luft bald bräunt. Die Verbindung zeigt in der Kälte einen nicht unangenehmen punschartigen Geruch, ihre Dämpfe sind aber von furchtbar aggressiver Wirkung auf die Schleimhäute und noch unangenehmer und intensiver als die des Acroleïns.

Das Acetal und dem entsprechend auch der Aldehyd sind als α-Chlorverbindungen anzusprechen auf Grund der Bildung eines sauren Borsäureesters, wie früher[1]) nachgewiesen wurde.

p-Bromphenylhydrazon des Oxychlorpropionaldehyds,
$CH_2(OH).CHCl.CH:N.NH.C_6H_4Br$.

Aus absolutem Alkohol feine, gelbrothe, leicht sich bräunende Nädelchen vom Schmp. 61°, die in Wasser und Ligroïn fast unlöslich, in den üblichen Solventien sonst leicht löslich sind.

0.1220 g Sbst.: 10.7 ccm N (16°, 750 mm). — 0.4155 g Sbst.: 0.4989 g (AgCl + AgBr).

$C_9H_{10}ON_2ClBr$. Ber. N 10.09, (Cl + Br) 41.62.
Gef. » 10.08, » 41.83.

Glycerinaldehyd-diäthylacetal,
$CH_2(OH).CH(OH).CH(OC_2H_5)_2$.

10 g Glycerinaldehyd wurden nach der Vorschrift von Fischer und Giebe für den Glykolaldehyd (l. c.) in 100 ccm absoluten Alkohols gelöst, der 1 pCt. Salzsäure enthielt, und bei 0° sich selbst überlassen. Nach drei Tagen war die Reductionskraft in der Kälte, nach 5 Tagen auch in der Wärme fast völlig verschwunden. Die Flüssigkeit wurde nun mit Bleicarbonat zur Entfernung des Chlorwasserstoffs geschüttelt und das Filtrat in vacuo eingeengt. Die ätherische Lösung wird getrocknet und in vacuo fractionirt. Der bei 136° übergehende Antheil (Druck 27 mm) wurde analysirt.

0.2709 g Sbst.: 0.5070 g CO_2, 0.2414 g H_2O.

$C_7H_{16}O_4$. Ber. C 51.22, H 9.76.
Gef. » 51.04, » 9.90.

Es lag demnach das Diäthylacetal vor, für das der eine von uns[2]) den Sdp. 130° bei 20.7 mm angegeben hatte.

Ausbeute 2 g = 11 pCt. der Theorie.

---

[1]) A. Wohl und C. Neuberg, diese Berichte 32, 3489.

[2]) Diese Berichte 31, 1800.

Glycerinaldehyd-Phloroglucin.

Ein Mol.-Gew. Glycerinaldehyd, gelöst in der zehnfachen Menge Wasser, wird mit einer klaren Lösung von 2 Mol.-Gew. Phloroglucin in der 20-fachen Menge warmen Wassers gemischt und nach völliger Abkühlung unter Umrühren mit 2—3 Tropfen Schwefelsäure versetzt. Nach 9—10-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur ist die Reaction beendet und ein reichlicher Niederschlag farbloser, perlmutterartig glänzender Blättchen ausgeschieden. Dieselben werden abgesaugt, erst mit Wasser, dann mit Alkohol und Aether gewaschen und stellen nach dem Trocknen in vacuo über Schwefelsäure ein farbloses Krystallpulver dar, das sich beim Aufbewahren nach einigen Tagen bräunlich färbt.

Die reine Substanz, die sich beim Erhitzen über 200° orange färbt und bei 280° noch nicht geschmolzen ist, löst sich wenig in heissem Wasser, etwas mehr in warmem Alkohol und ziemlich leicht in Aceton, Pyridin, Eisessig und Essigester, kaum in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol, garnicht in Ligroïn und Aether. Die letzten beiden Substanzen scheiden die Verbindung aus nicht wässrigen Solventien wieder aus; die Lösung der Substanz in Natronlauge, welch' letztere die Verbindung leicht aufnimmt, reducirt in der Wärme Fehling'sche Mischung, sowie alkalische Quecksilber- und ammoniakalische Silber-Lösung.

Das Reactionsproduct entsteht aus 2 Mol. Phloroglucin und 1 Mol. Glycerinaldehyd unter Wasserabspaltung nach der Gleichung:

$$C_3H_6O_3 + 2C_6H_6O_3 = H_2O + C_{15}H_{16}O_8.$$

0.2015 g Sbst.: 0.4094 g CO_2, 0.1072 g H_2O.

$C_{15}H_{16}O_8$. Ber. C 55.56, H 5.56.
Gef. » 55.41, » 5.91.

Die leichte Bildung dieses Condensationsproductes ist für den Glycerinaldehyd charakteristisch. Wenige Tropfen einer ¼-procentigen Glycerinaldehydlösung geben, mit ½ ccm kalt gesättigter Phloroglucinlösung bei Gegenwart einer Spur Schwefelsäure, durch kurzes Eintauchen in heisses Wasser erwärmt, schnell einen flockigen Niederschlag, und bei erheblicher Verdünnung erfolgt noch milchige Trübung der Flüssigkeit.

Diese Reaction ermöglicht auch eine schnell auszuführende Unterscheidung des Glycerinaldehyds vom isomeren Dioxyaceton, welches mit Phloroglucin und Mineralsäuren — wenigstens unter den angegebenen Bedingungen — kein Condensationsproduct liefert. Dieses wurde an Glyceroselösungen festgestellt, die aus Glycerin mittels Brom und Soda nach Vorschrift von Fischer und Tafel[1]) darge-

[1]) Diese Berichte 20, 3384.

stellt waren. Die auf diesem Wege gewonnene Glycerose ist demnach völlig frei von Glycerinaldehyd, vermuthlich weil eine bei der Oxydation des Glycerins entstehende geringe Menge des Aldehyds in der alkalischen Lösung sofort weiter oxydirt wird. Durch Zusatz von Glycerinaldehyd zur Glyceroselösung trat die Reaction mit Phloroglucin stets ein.

Glycerinaldehyd-Oxim, $CH_2(OH).CH(OH).CH:N.OH$.

In eine chlorfreie[1]) alkoholische Hydroxylaminlösung aus 7.7 g Hydroxylaminchlorhydrat werden 8g (nicht ganz 1 Mol.) fein vertheilter, krystallisirter Glycerinaldehyd eingetragen. Dabei geht der in reinem Alkohol schwer lösliche Zucker sehr bald in Lösung, wenn die Flüssigkeit schwach auf dem Wasserbade erwärmt wird. Nach 48-stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde die Flüssigkeit im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure verdunstet. Da der restirende Syrup auch in der Kälte keine Neigung zur Krystallisation verrieth, wurde er zur Entfernung der letzten Spuren anhaftenden freien Hydroxylamins in vacuo über Phosphorpentoxyd bei 75° getrocknet. So dargestellt, bildet das Oxim ein farbloses, dickflüssiges Liquidum von neutraler Reaction und bitterem Geschmack, mischbar beim Schütteln mit Wasser, Alkohol und Pyridin. Aus der alkoholischen Lösung wird es durch Aether als Oel gefällt und reducirt Fehling'sche Mischung, ammoniakalische Silber- und alkalische Quecksilber-Lösung nur in der Wärme.

0.2117 g Sbst. (im Vacuum bei 75° getrocknet): 23.7 ccm N (16° 756 mm).

$C_3H_7O_3N$. Ber. N 13.33. Gef. N 13.00.

Fügt man zu einer wässrigen Lösung des Glycerinaldehyd-Oxims eine klare Lösung von ammoniakalischem Bleiacetat, so scheidet sich ein feiner, weisser Niederschlag aus, der nach dem Aufkochen gut filtrirbar ist. Er wird abgesaugt und gründlich ausgewaschen; in vacuo getrocknet, bildet er ein reinweisses, lockeres Pulver. Es wird beim Erhitzen gelb, bald über 100° erglimmen zusammenbackende Theile der Substanz wie Zündschwamm, während die Pulver gleich den meisten Bleiverbindungen der Zucker unter glänzender Lichterscheinung und Hinterlassung feiner Kügelchen von metallischem Blei verbrennt. Die Zusammensetzung des in Alkali leicht löslichen Kör-

[1]) Die aus Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumäthylat bereitete alkoholische Hydroxylaminlösung enthält noch geringe Chlormengen in Form von basischsalzsaurem Hydroxylamin, was bei der Darstellung empfindlicher Oxime stören kann; es lässt sich für solche Fälle das Chlor vollständig ohne Zersetzung des Hydroxylamins beseitigen, wenn man die Lösung mit Bleioxyd schüttelt.

pers entspricht angenähert der Formel $CH_2(OH).CH(OH).CH:N.OH.3\,PbO$.

0.2994 g Sbst.: 4.7 ccm N (17°, 766 mm). — 0.5070 g Sbst.: 0.4436 g PbO.

$C_3H_7NO_6Pb_3$. Ber. N 1.81, Pb 80.19.
Gef. » 1.83, » 81.20.

Abbau des Glycerinaldehyds.

Während zur Abspaltung von Cyanwasserstoff aus dem Glucosoxim[1]) Eindampfen mit Alkali bis zur Trockne erforderlich ist, genügt beim Oxim des Glycerinaldehyds Kochen mit starker Sodalösung, um eine deutliche Berliner-Blau-Reaction zu erhalten.

In der mit Soda oder Natronlauge gekochten Oximlösung lässt sich jedoch der Glykolaldehyd nicht nachweisen, da derselbe offenbar durch das wässrige Alkali zerstört wird. Wenn man dagegen den einmal gebildeten Aldehyd der weiteren Einwirkung des Alkalis entzieht, so kann er unter folgenden Bedingungen in Form eines Osazons isolirt werden.

5 g Oxim werden mit 5 g fein gepulvertem und gesiebtem Kalihydrat gut in einer Reibschale verrieben und dann in einem nicht zu engen Reagensglase über freier Flamme unter beständigem Drehen bis gerade zum Aufschäumen der Masse erhitzt; dabei macht sich ein Geruch nach brennenden Haaren oder angesengtem Horn bemerkbar. In diesem Augenblick zertrümmert man das Reagensglas durch Einstellen in 100 ccm eisgekühlte, 50-procentige Essigsäure.

Zum Nachweis des gebildeten Glykolaldehyds wird die von den Glasscherben abfiltrirte Flüssigkeit mit festem Natriumcarbonat bis zur schwach sauren Reaction abgestumpft. Man fügt nun 5 g Phenylhydrazin, gelöst in 5 ccm 60-procentiger Essigsäure, hinzu und lässt $2^1/_2$ Stdn. bei Zimmertemperatur stehen, filtrirt von einigen ausgeschiedenen, öligen Schmieren ab und stellt dann 36 Stdn. bei 38—40° hin. Der nach dieser Zeit entstandene Niederschlag wird abgesaugt und auf Thon getrocknet, dann mehrfach gründlich mit kaltem Ligroïn verrieben, zweimal aus 10-procentigem Pyridin und schliesslich aus 96-procentigem Alkohol umkrystallisirt. Die so erhaltenen, glänzenden, schwach gelb gefärbten Blättchen vom Schmp. 169° stellen das von Fischer[2]) beschriebene Phenylosazon des Glykolaldehyds dar, dessen Schmelzpunkt in charakteristischer Weise[3]) erst durch mehrfaches Umkrystallisiren auf 179° steigt.

Die Ausbeute an diesem Product betrug 0.45 g oder 6.6 pCt. der Theorie.

[1]) A. Wohl, diese Berichte 24, 995.
[2]) Diese Berichte 17, 575.
[3]) E. Fischer, diese Berichte 26, 96.

0.1640 g Sbst.: 0.4240 g CO_2, 0.0886 g H_2O. — 0.1178 g Sbst.: 24.0 ccm N (14°, 750 mm).

$C_{14}H_{14}N_4$. Ber. C 70.59, H 5.88, N 23.53.
Gef. » 70.51, » 6.00, » 25.72.

Versuche, mit anderen Hydrazinbasen aus der Lösung des Glykolaldehyds Hydrazone zu isoliren, gelangen nicht. So führte Diphenylhydrazin nur zum Diphenylosazon des Glykolaldehyds, Schmp. 207°, $(C_6H_5)_2N.N:CH.CH:N.N(C_6H_5)_2$.

Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Pyridin und aus sehr viel Alkohol erhielt man schwach hellgelbe, lanzettförmige Nadeln, die sich in warmem Eisessig mit smaragdgrüner, in concentrirter Schwefelsäure mit dunkelvioletter Farbe lösen.

0.1515 g Sbst.: 19.3 ccm N (17°, 453.8 mm).

$C_{26}H_{22}N_4$. Ber. N 14.36. Gef. N 14.65.

Leichter und in besserer Ausbeute lässt sich der durch Abbau entstehende Glykolaldehyd in Form des

Glykolaldehyd-*p*-Nitrophenylosazons,
$C_6H_4(NO_2).HN.N:HC.CH:N.NH.C_6H_4(NO_2)$,

isoliren.

Die Darstellung dieser Verbindung erfolgt genau so wie die des Phenylosazons. Nach 36-stündigem Stehen eines Gemisches von 5 g *p*-Nitrophenylhydrazin, gelöst in der nöthigen Menge 50-procent. Essigsäure, mit der aus 3 g Oxim erhaltenen Glykolaldehydlösung hatte sich ein schwarzbrauner Niederschlag ausgeschieden. Derselbe wurde mehrfach mit je 30 ccm 60-procentigem Alkohol ausgekocht; dabei hinterblieb ungelöst ein braunrothes Pulver.

Durch Lösen in heissem Pyridin[1]) und Fällen mit Toluol verwandelt es sich in weinrothe, flimmernde Nädelchen, die, noch einmal derselben Behandlung unterworfen, constant bei 311° (im Paraffinbad) unter Gasentwickelung schmelzen, nachdem sie schon etwa 20° früher etwas erweicht sind.

Die Ausbeute an so erhaltenem Glykolaldehyd-*p*-nitrophenylosazon beträgt 0.88 g = 9.4 pCt. der Theorie.

0.1802 g Sbst.: 0.3370 g CO_2, 0.0640 g H_2O. — 0.1020 g Sbst.: 22.5 ccm N (18°, 770 mm).

$C_{14}H_{12}O_4N_6$. Ber. C 51.22, H 3.66, N 25.61.
Gef. » 51.00, » 3.97, » 25.78.

Das Glykolaldehyd-*p*-nitrophenylosazon ist in den gebräuchlichen Solventien fast oder völlig unlöslich, dagegen wird es ziemlich leicht von verschiedenen, stickstoffhaltigen, organischen Flüssigkeiten[2]) aufgenommen, so von warmem Nitrobenzol, Anilin, Pyridin, Chinolin, Ni-

[1]) C. Neuberg, diese Berichte 32, 3384. »Ueber die Reinigung der Osazone etc.«

[2]) C. Neuberg, Zeitschr. f. physiol. Chem. 29, 274.

trifen etc. Aus heissem Benzonitril krystallisirt es besonders schön in scharlachrothen, sternförmig angeordneten Nadeln; die Substanz giebt in prächtiger Weise die vor Kurzem von Bamberger[1]) beschriebene Reaction auf Nitrophenylosazone.

Die Höhe des Schmelzpunktes, die Unlöslichkeit in den üblichen Solventien und die Fähigkeit, in geringster Menge mit alkoholischem Alkali eine tiefblaue Lösung zu geben, macht das beschriebene *p*-Nitrophenylosazon zu einem ausserordentlich charakteristischen Derivat des Glykolaldehyds.

Condensation des Glycerinaldehyds zu Acrose.

Man versetzt eine Lösung von 10 g Glycerinaldehyd in 100 ccm Wasser nach der von Fischer und Tafel[2]) für die Condensation der Glycerose gegebenen Vorschrift mit soviel Kalihydrat, dass die Lösung 1 pCt. enthält, und lässt bei 0° bis zum Verschwinden der Reduction in der Kälte stehen. [Dieses dauert 9—10 Tage, während für Glycerose zur Erreichung dieses Punktes nur die Hälfte der Zeit erforderlich ist. Dabei hat die Flüssigkeit einen gelbrothen Farbenton angenommen, der auf Zusatz von Essigsäure in hellgelb übergeht; diese Lösung reducirt lebhaft Fehling'sche Lösung in der Hitze unter Verbreitung eines intensiven Caramelgeruches.

Es stellte sich heraus, dass eine langsame Abscheidung der Osazone bei mittlerer Temperatur zu einem leicht zu reinigenden Product führt, wenn dieselbe bei Luftabschluss erfolgt.

Das Condensationsproduct von 10 g Glycerinaldehyd wurde demnach mit einer Lösung von 20 g Phenylhydrazin in 20 ccm 60-procentiger Essigsäure versetzt. Nach dreistündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde von ausgeschiedenen Verunreinigungen abfiltrirt und das mittels wenig Knochenkohle geklärte Filtrat in einer gut verschlossenen Stöpselflasche im Brutschrank bei 40° sich überlassen. Die nach einigen Stunden beginnende Abscheidung des Reactionsproducts brauchte fast vier Wochen zu ihrer Vollendung und lieferte ein gelbliches, von harzigen Beimischungen freies Krystallpulver.

Durch dreimaliges Umkrystallisiren des Rohproductes aus 50-procentigem Alkohol, zuerst unter Zusatz von etwas Knochenkohle, wurde ein aus kugeligen Aggregaten hellgelber Nädelchen bestehender Krystallbrei erhalten. Durch die glatte Löslichkeit in Essigester, sowie durch den Schmelzpunkt 158° wurde die Substanz als

Phenyl-β-acrosazon

erkannt; die Ausbeute betrug etwa 4 pCt. der Theorie.

0.2110 g Sbst.: 0.4758 g CO_2, 0.1201 g H_2O. — 0.1506 g Sbst.: 20 ccm N (16°, 762.5 mm).

---

[1]) Diese Berichte 32, 1806. [2]) Diese Berichte 20, 2566, 3384.

$C_{18}H_{22}O_4N_4$. Ber. C 60.34, H 6.15, N 15.64.
Gef. » 60.21, » 6.32, » 15.54.

Auf dem gleichen Wege wird bei Anwendung der entsprechenden Menge *p* Bromphenylhydrazin das

p-Bromphenyl-β-Acrosazon

erhalten in eigenthümlich perlmutterglänzenden Flittern. Dieselben bilden nach einmaligem Lösen in der gerade nöthigen Menge heissen Pyridins, Ausfällen mit Wasser und zweimaligem Umkrystallisiren aus 60-procentigem Alkohol, das erste Mal unter Zusatz von wenig Knochenkohle, hellgelbe Nadeln vom Schmp. 180—182°. Ausbeute 1.42 g = ca. 5 pCt. der Theorie.

0.1670 g Sbst.: 0.2553 g CO_2, 0.0611 g H_2O. — 0.1512 g Sbst.: 14.8 ccm N 18°, 757 mm). — 0.3666 g Sbst. (mit Kalk geglüht): 14.3 ccm $^1/_{10}$-Normal-Silberlösung.

$C_{18}H_{20}Br_2N_4O_4$. Ber. C 41.86, H 3.88, N 10.85, Br 31.01.
Gef. » 41.69, » 4.06, » 11.24, » 31.20.

Diese Verbindung wurde bereits von Fischer und Curtiss[1]) erwähnt, die sie aus dem Phenylosazon der β-Acrose über das Oson gewannen; ihr Schmelzpunkt ist zu 180—183° angegeben.

Zur weiteren Charakterisirung des vorliegenden *p*-Bromphenylosazons als Derivat der β-Acrose wurde es auf dem entsprechenden Wege in das Phenylosazon verwandelt. Zu diesem Zwecke wurde nach der Vorschrift, die Fischer für die Darstellung des α-Acrosons[2]) gegeben hat, aus 3 g Substanz eine wässrige Acrosonlösung bereitet. Diese lieferte beim Erwärmen mit essigsaurem Phenylhydrazin in $^1/_2$ Stunde ein Osazon, das nach wiederholtem Umkrystallisiren aus 60-procentigem Alkohol in gelben Nädelchen vom Schmp. 158—160° anschiesst.

Die vorstehenden Versuche stellen die Bildung von β-Acrose aus reinem Glycerinaldehyd ausser Zweifel.

Es war aber noch zu prüfen, ob das von E. Fischer und Tafel aus Glycerose erhaltene β-Acrosazon hierbei aus dem Dioxyaceton und nicht etwa ebenfalls aus in der Glycerose enthaltenen Glycerinaldehyd entstanden war.

Für die mit Brom aus Bleiglycerat erhaltene Glycerose war ein Aldehydgehalt leicht zu erweisen; die so oxydirte Glycerinlösung lieferte mittels Phloroglucin in kleiner Menge die oben beschriebene Phloroglucinverbindung des Glycerinaldehyds mit allen angegebenen Eigenschaften.

Es wurde ferner Glycerin nach der Vorschrift von E. Fischer und Tafel mit Brom und Soda oxydirt und nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure mit Phloroglucinlösung versetzt. Es entstand

[1]) Diese Berichte 25, 1031. [2]) Diese Berichte 22, 98.

hierbei kein Niederschlag, während das schwer lösliche Phloroglucinderivat durch Zusatz von Glycerinaldehyd sofort erhalten werden konnte. Es wurde nun versucht, ob in diesem Falle bereits bei der Glycerosebereitung in der alkalischen Lösung Condensation des Glycerinaldehyds eingetreten sein könnte. Es zeigte sich jedoch an reinen Glycerinaldehydlösungen, dass zur völligen Umwandlung bei entsprechender Alkalität der Lösung 9—10 Tage erforderlich sind, also mehr als 400-mal so viel Zeit, als für die Bereitung obiger Glycerooselösung vorgeschrieben ist (nämlich 25—30 Minuten), und dass ferner bei der Umwandlung mit Alkali, so lange Fehling'sche Lösung in der Kälte reducirt wird, der Aldehyd auch durch Phloroglucin nachweisbar ist.

Daraus folgt, dass bei der Oxydation des Glycerins mit Natriumhypobromit etwa entstehender Aldehyd durch Weiteroxydation in der alkalischen Lösung zerstört sein muss, dass die so bereitete Rohglycerose völlig frei von Glycerinaldehyd ist und das von E. Fischer daraus erhaltene β-Acrosazon demnach nur aus Dioxyaceton allein entstanden sein kann, während oben die Bildung desselben Acrosazons aus reinem Glycerinaldehyd nachgewiesen wurde.

Es wurde endlich noch zum Vergleich die Abscheidung von β-Bromphenylacrosazon aus dem Condensationsproduct der glycerinaldehydfreien Rohglycerose genau unter den beim Glycerinaldehyd eingehaltenen Versuchsbedingungen ausgeführt. Die Methode der langsamen Osazonabscheidung bei mittlerer Temperatur liefert auch hier sogleich ein fast hellgelbes einheitliches Product, welches sich ebenso leicht und auf die gleiche Weise reinigen lässt, wie das aus condensirtem Glycerinaldehyd erhaltene *p*-Bromphenylosazon. Bei 40° sind zur vollständigen Abscheidung fast vier Wochen erforderlich. Das entstandene Bromphenylosazon ist identisch mit dem aus condensirtem Glycerinaldehyd gewonnenen, es zeigt dieselben Löslichkeitsverhältnisse und den gleichen Schmelzpunkt 180—182°, der sich auch bei einem Gemisch beider Substanzen nicht ändert.

Die Ausbeute beträgt etwa 4 g aus 250 g Glycerin.

0.1980 g Sbst.: 0.3050 g CO_2, 0.0710 g CO_2. — 0.1439 g Sbst.: 14 ccm N (15°, 756 mm). — 0.4573 g Sbst. (nach dem Glühen mit Kalk): 17.8 ccm $^1/_{10}$-Normal-Silberlösung.

$C_{18}H_{20}Br_4N_4O_4$. Ber. C 41.86, H 3.88, N 10.85, Br 31.01.
Gef. » 42.01, » 3.98, » 10.95, » 31.14.

Die Untersuchung des Glycerinaldehyds wird fortgesetzt.

510. A. Bach: Ueber höhere Wasserstoffsuperoxyde.

(Eingegangen am 29. October.)

Meine unter obigem Titel in diesen Berichten[1]) veröffentlichte Mittheilung rief seitens des Hrn. Armstrong[2]) und der HHrn. Baeyer und Villiger[3]) kritische Bemerkungen hervor, die darthun sollen, dass die Existenz höherer Hydroperoxyde[4]) durch meine Versuche nicht bewiesen sei.

Es sei mir gestattet, hier diese Bemerkungen kurz zu besprechen und zugleich Versuche mitzutheilen, die einen weiteren Beweis für meine Ansicht liefern.

Armstrong behauptet, dass die von mir untersuchte Caro'sche Säure ein Gemisch von Perschwefelsäure und Hydroperoxyd gewesen sei. Beim Titriren mit Permanganat soll mit Letzterem nur das Hydroperoxyd in bekannter Weise reagirt haben, während die Perschwefelsäure eine katalytische Zersetzung erlitten und den von mir beobachteten Sauerstoffüberschuss geliefert haben soll. Um die Ergebnisse meiner Versuche mit Hydroperoxydlösungen, die aus Natriumdioxyd und Kaliumtetroxyd mittels Normalschwefelsäure bereitet waren, zu erklären, stellt Armstrong die Hypothese auf, dass auch hier Perschwefelsäure — durch die Einwirkung von Hydroperoxyd auf Normalschwefelsäure — entstanden gewesen sei.

Der meinen Versuch mit der Caro'schen Säure betreffende Einwand deckt sich mit der Baeyer-Villiger'schen Kritik, welche weiter unten discutirt wird. Was aber die Versuche mit Hydroperoxydlösungen aus Natriumdioxyd und Kaliumtetroxyd betrifft, so fällt mir auf, dass Armstrong meine Controllversuche mit Hydroperoxyd und Normalschwefelsäure ganz ausser Acht gelassen hat.

Ich habe diese Versuche angestellt, um die Zuverlässigkeit meiner Methode zu prüfen, und dabei gefunden, dass mit Normalschwefelsäure verdünnte Hydroperoxydlösungen mit Permanganat Sauerstoffmengen liefern, die den theoretischen nahe stehen, aber stets geringer sind. In keinem einzigen Falle hat die entwickelte Sauerstoffmenge die theoretische erreicht, und noch weniger, übertroffen.

Wäre die Armstrong'sche Behauptung richtig, so hätte ich bei den Controllversuchen denselben Sauerstoffüberschuss, wie bei denje-

[1]) Diese Berichte 33, 1506. [2]) Proceedings Chem. Soc. 1900. August.

[3]) Diese Berichte 33, 2491.

[4]) Ich schliesse mich der von Baeyer und Villiger (diese Berichte 33, 2479) vorgeschlagenen, sehr zweckmässigen Nomenclatur der Peroxyde an.

nigen mit Hydroperoxydlösungen aus Kaliumtetroxyd finden müssen[1]). In letzterem Falle konnte eine Bildung von Perschwefelsäure um so weniger stattfinden, als, in Folge der Neutralisation eines Antheils der Schwefelsäure durch die Base, die Säurelösung noch verdünnter war als bei den Controllversuchen.

Baeyer und Villiger erheben gegen meine Versuche mit der Caro'schen Säure denselben Einwand wie Armstrong, d. h., dass ich mit einem Gemisch von Caro'scher Säure (Sulfomonopersäure) und Hydroperoxyd zu thun hatte. Der von mir beim Titriren mit Permanganat gefundene Sauerstoffüberschuss soll nicht auf einer glatten chemischen Reaction, sondern auf einem katalytischen Zerfall der Caro'schen Säure beruhen. Durch einen besonderen Versuch haben Baeyer und Villiger festgestellt, dass, je nach den Versuchsbedingungen, mit der Caro'schen Säure nicht nur das 2-fache, sondern auch das 2.6-, 3.5- und 4.6-fache des theoretischen Sauerstoffvolums erhalten werden kann.

Dieser Versuch wurde folgendermaassen ausgeführt:

Zu je 10 ccm einer angesäuerten Permanganatlösung, die mit Hydroperoxyd genau 10 ccm Sauerstoff entwickeln würde, wurden verschiedene, aber stets überschüssige Mengen Caro'scher Säure zugesetzt (Caro'sche Säure: $KMnO_4 = 4:1$; $10:1$; $4:1$; $6:1$), die Gemische bei verschiedenen Temperaturen in Bewegung erhalten und der entweichende Sauerstoff aufgefangen. Dabei wurden 26.11 ccm bei 0°, 35.61 ccm bei 18° und 46.35 ccm Sauerstoff bei 34°, anstatt der theoretischen 10 ccm, entwickelt.

Die Reaction war in 15—20 Minuten vollendet.

Der Schluss, welchen Baeyer und Villiger aus diesem Versuch gegen meine Ansicht ziehen, wäre unanfechtbar, wenn die Caro'sche Säure Permanganat nicht reducirte. In der That wäre es dann klar, dass bei meinem Versuch mit der aus Hydroperoxyd und concentrirter Schwefelsäure dargestellten Caro'schen Säure die permanganatreducirende Substanz einfach Hydroperoxyd war, während der von mir gefundene Sauerstoffüberschuss einem katalytischen Zerfall der Persäure zuzuschreiben war. Da aber die Caro'sche Säure Permanganat, wenn auch nicht allzu schnell, reducirt, kann der Baeyer-Villiger'sche Versuch auch in der Weise gedeutet werden, dass ein Antheil der Caro'schen Säure mit dem Permanganat, und zwar entsprechend meiner Ansicht, reagirt und das 2-fache Sauerstoffvolum (20 ccm) abgegeben hat, während die im Ueberschuss angewendete Caro'sche Säure unter dem Ein-

[1]) In meine erste Mittheilung hat sich ein Druckfehler eingeschlichen: die Hydroperoxydlösungen wurden aus Kaliumtetroxyd, und nicht aus »Kaliumtetroxydlösung«, bei 0°, und nicht bei »7°«, dargestellt.

flusse des Manganosulfats noch weitere Sauerstoffmengen entwickelt hat. Desgleichen konnten bei meinem oben erwähnten Versuch die Caro'sche Säure und das Hydroperoxyd gleichzeitig das Permanganat reduciren, und wenn ich dabei nur das 1.7- anstatt das 2-fache des theoretischen Sauerstoffvolums erhielt, so konnte dieses sich dadurch erklären, dass die Anwesenheit des Hydroperoxyds die relative Sauerstoffmenge herabgedrückt hatte.

Um meine Ansicht zu widerlegen, hätten Baeyer und Villiger beweisen müssen, dass die Caro'sche Säure, mit der genau erforderlichen Permanganatmenge versetzt (Caro'sche Säure: $KMnO_4 = 1:1$), nur das einfach theoretische Sauerstoffvolum abgiebt. Auch dann aber könnte noch nicht die Frage als völlig erledigt betrachtet werden. Denn Baeyer und Villiger arbeiteten stets mit der verdünnten Caro'schen Säure, während ich das unverdünnte Product direct titrirte. Nun verhält sich, wie aus Folgendem ersichtlich wird, die Caro'sche Säure gegen Permanganat verschieden, je nachdem sie verdünnt oder unverdünnt ist.

In ihrer Abhandlung über Benzoylwasserstoffsuperoxyd sagen Baeyer und Villiger [1]), dass die Caro'sche Säure ohne jede Einwirkung auf Permanganat ist.

Als ich die aus Persulfat und concentrirter Schwefelsäure dargestellte, unverdünnte Caro'sche Säure mit Permanganatlösung versetzte, beobachtete ich eine sehr energische Reduction der Letzteren. Ich erklärte zuerst diese Erscheinung durch die Annahme, dass, in Folge der beträchtlichen Temperaturerhöhung, eine Hydrolyse der Persäure zu Hydroperoxyd und Schwefelsäure dabei stattfinde und dass Ersteres mit Permanganat, wie gewöhnlich, reagirte. Es zeigte sich aber bald, dass auch trocknes Permanganat von der unverdünnten Caro'schen Säure — unter vorübergehender Bildung einer grünen Lösung — ebenso rasch wie Permanganatlösung reducirt wird.

Das grüne Product konnte nur Permangansäureanhydrid sein, und es schien mir wünschenswerth, diese Reaction näher zu verfolgen und womöglich dieselbe zu quantitativen Versuchen zu verwerthen.

Ich habe gefunden, dass aus trocknem Kaliumpermanganat und concentrirter Schwefelsäure bereitetes Permangansäureanhydrid mit unverdünnter Caro'scher Säure fast augenblicklich unter gegenseitiger Zersetzung und Sauerstoffentwickelung reagirt und die Titration der beiden Flüssigkeiten in sehr bequemer Weise ausgeführt werden kann.

Die für quantitative Versuche angewendeten Lösungen wurden folgendermaassen dargestellt:

[1]) Diese Berichte 33, 1569.

1 g reinstes, fein gepulvertes Kaliumpermanganat wurde in einer mit Glasstöpsel versehenen Flasche mit 100 ccm reinster Schwefelsäure (d = 1.84) übergossen, über Nacht stehen gelassen und nach einmaligem Umschütteln die tief olivengrüne Flüssigkeit in eine mit Chlorcalciumrohr verschliessbare Burette gefüllt. Zur Feststellung des Titers wurde die Flüssigkeit mit Mohr'schem Salz bis zur bleibenden Rothfärbung titrirt.

Die in dieser Weise bereitete und aufbewahrte Flüssigkeit ist ziemlich beständig. Sie giebt keinen Sauerstoff ab und ihr Titer bleibt tagelang unverändert [1]).

Die Caro'sche Säure wurde bereitet, indem 8 g Persulfat mit 20 ccm reinster, concentrirter Schwefelsäure verrieben wurden. Die so erhaltene Flüssigkeit wurde ebenfalls in einer mit Chlorcalciumrohr versehenen Burette aufbewahrt.

Beim Zusammenbringen beider Flüssigkeiten wird jeder Tropfen der Permanganlösung unter Sauerstoffentwickelung rasch entfärbt. Der letzte Tropfen ruft eine schnell vorübergehende braungelbe Färbung hervor, und die Flüssigkeit färbt sich schliesslich rosa- bis blau-violet.

Der Endpunkt ist ebenso scharf wahrnehmbar, wie beim Titriren mit Permanganat. Bei genügend raschem Zusatz der Permanganlösung kann die Titration in etwa 30 Secunden ausgeführt werden. Es findet dabei keine nennenswerthe Temperaturerhöhung statt.

Da unter den angegebenen Versuchsbedingungen von einer Hydrolyse keine Rede sein kann, so muss angenommen werden, dass die Reduction des Permangananhydrids von der Caro'schen Säure selbst bewirkt wird.

Nun wurden beide Flüssigkeiten in dem früher [2]) beschriebenen Apparat gegen einander titrirt und der entwickelte Sauerstoff gemessen. In mehr als 50 Versuchen wurden stets Sauerstoffmengen gefunden, die das 1.3—1.5-fache des theoretischen Volums betrugen, welches die verbrauchte Permangananhydridmenge mit Hydroperoxyd entwickeln würde.

Es scheint mir nutzlos, diese Versuche eingehender zu beschreiben. Es sei mir aber gestattet, hier eine Versuchsreihe anzuführen, die behufs Ermittelung des Schicksals des activen Sauerstoffs

[1]) Der angegebenen Explosivität des Permangananhydrids wegen, verfuhr ich zuerst unter Beobachtung besonderer Vorsichtsmassregeln. Ich fand aber, dass bei Einhaltung der oben angeführten Bedingungen die Permangananhydridlösung völlig ungefährlich ist. Ich habe etwa 1 L dieser Lösung zu verschiedenen Versuchen verbraucht, ohne dass dabei ein einziger Unfall vorgekommen ist.

[2]) Diese Berichte 33, 1507.

des Persulfats bei der Bereitung der Caro'schen Säure angestellt worden ist.

Bei diesen Versuchen fand ich es zweckmässig, die Caro'sche Säure in dem Zersetzungsgefässe des Apparates selbst zu bereiten, da dabei viel schärfer gearbeitet werden kann, als bei dem Entnehmen des Reagens aus der Burette.

0.4 g fein gepulvertes Persulfat wurden genau abgewogen, im Zersetzungsgefässe mit 2—3 ccm concentrirter Schwefelsäure übergegossen, das Gefäss mit dem Apparat verbunden und während 10—15 Minuten unter häufigem Umschütteln stehen gelassen. Nach Einstellung des Niveaus wurde rasch mit der Permanganlösung titrirt, tüchtig geschüttelt und nach nochmaliger Einstellung des Niveaus das Sauerstoffvolum abgelesen. Die ganze Operation dauert kaum 1—2 Minuten. Wird nach dem Eintreten der Violetfärbung länger geschüttelt, so erfolgt keine nennenswerthe Volumvermehrung des Sauerstoffs.

Der Gehalt des Persulfats an activem Sauerstoff wurde durch Titration mit einer heissen Lösung von Mohr'schem Salz ermittelt.

In dieser Weise wurden folgende Resultate erhalten:

Titer der Permangananhydridlösung: 1 ccm = 0.0021978 g O.

	Angewendetes Persulfat	Verbrauchte Permanganlösung	Temperatur	Barometerstand	Entwickelter Sauerstoff
1.		6.2 ccm	14°	726 mm	28.5 ccm
2.	Je 0.4 g,	6.2 »	»	»	28.8 »
3.	0.02316 g	6.1 »	»	»	28.7 »
4.	activen Sauerstoff enthaltend	6.2 »	»	»	28.8 »
5.		6.3 »	»	»	28.9 »
6.	—	6.2 »	»	»	23.8 »
	Mittel:	6.2 ccm			28.76 ccm
	Entwickelter Sauerstoff auf 0° und 760 mm reducirt				25.49 »
	Mit Hydroperoxyd würde die obige Permanganmenge entwickeln				18.94 »
				Sauerstoffüberschuss	6.56 ccm

Berechnetes Sauerstoffvolum: Gefundenes Sauerstoffvolum = 1 : 1.33.

Bei der Titration wurde die Caro'sche Säure völlig zersetzt. Zieht man von dem gefundenen Sauerstoffvolum die dem verbrauchten Permangananhydrid entsprechende Sauerstoffmenge — 0.01362 g = 9.47 ccm — ab, so erhält man 16.02 ccm = 0.02302 g Sauerstoff, d. h. die sämmtliche, in dem angewendeten Persulfat vorhanden gewesene, active Sauerstoffmenge (0.02316 g).

Auf die Caro'sche Säure vertheilt sich diese Sauerstoffmenge folgendermaassen:

0.01362 g O, die dem reducirten Permangananhydrid entsprechen, und 0.00937 g O, als Ueberschuss im Messrohr gefunden.

Wo kommt dieser Sauerstoffüberschuss her? Nur zwei Erklärungsweisen sind hier möglich: er entstammt entweder dem katalytischen Zerfall eines Antheils der Caro'schen Säure, oder der regelmässigen Zersetzung einer höheren Persäure, die drei mit einander verkettete Sauerstoffatome enthält.

Schon die blosse Thatsache, dass die Titration und die vollständige Zersetzung der Caro'schen Säure nur Secunden in Anspruch nimmt, deutet darauf, dass es sich hier nicht um einen katalytischen Zerfall handelt. Directe Versuche haben erwiesen, dass die Annahme eines katalytischen Zerfalls in vorliegendem Falle völlig ausgeschlossen ist.

2 ccm Caro'scher Säure wurden mit 0.02 g Manganosulfat (in concentrirter Schwefelsäure verrieben) versetzt und im Apparat bei eingestelltem Niveau unter häufigem Umschütteln stehen gelassen. Nach 3 Stunden blieb das Niveau praktisch unverändert.

Derselbe Versuch wurde noch in einer anderen Weise ausgeführt. 6 ccm der Permangananhydridlösung wurden im Apparat mit Caro'scher Säure bis zu völliger Entfärbung titrirt. Nach Austreiben des Sauerstoffs wurden zu der im Zersetzungsgefässe befindlichen Flüssigkeit noch 2 ccm Caro'scher Säure zugefügt und das Niveau eingestellt. Nach 3 Stunden wurde wiederum keine nennenswerthe Sauerstoffentwickelung beobachtet.

Die unverdünnte Caro'sche Säure wird also bei gewöhnlicher Temperatur weder von Manganosulfat, noch von der nach der Titration bleibenden Flüssigkeit merkbar zersetzt.

Damit ist festgestellt, dass der beim Titriren mit Permangananhydrid gefundene Sauerstoffüberschuss nur von der Zersetzung einer höheren Persäure herrühren konnte.

Was die Natur dieser Persäure betrifft, so ist es denkbar, dass die Säure aus drei Molekülen Perschwefelsäure in ähnlicher Weise entsteht, wie das Schöne'sche Salz aus 2 Molekülen Hydroperoxyd und 1 Molekül Kaliumdioxyd. Bekanntlich erhielt Schöne[1]) eine Verbindung $K_2O_2, 2H_2O_2$, die sehr leicht unter Wasserabspaltung in Kaliumtetroxyd übergeht. In Letzterem ist nur 1 actives Sauerstoffatom vorhanden. Denn, mit Wasser oder verdünnten Säuren versetzt, liefert es 1 Molekül Sauerstoff und 1 Molekül Kaliumdioxyd, bezw. Hydroperoxyd — in letzterem Falle höchst wahrscheinlich unter vorübergehender Bildung von Hydrotetroxyd. Die 3 activen Sauerstoffatome der 3 Peroxydmoleküle sind daher im Kaliumtetroxyd zu einer ozonartigen Verbindung zusammengetreten.

In ähnlicher Weise kann aus drei Molekülen Persulfosäure unter dem Einflusse der hohen Concentration ein dreifaches Molekül,

[1]) Ann. d. Chem. 193, 241.

$(HO_3S.O.O.SO_3H)_3$, entstehen, welches nur ein actives Sauerstoffatom enthält, mit Permangananhydrid reagirt und dabei das Zweifache des theoretischen Sauerstoffvolums abgiebt.

Wird, nach Baeyer, mit $H_2SO_4 + H_2O$ gearbeitet, so erfolgt partielle Hydrolyse unter Schwefelsäureabspaltung, und es entsteht die Trisulfotripersäure $(HO_3S.O.OH)_3$, die unverdünnte Caro'sche Säure. Bei starker Verdünnung wird dieselbe in einfache Moleküle, $HO_3S.O.OH$ (Sulfomonopersäure) dissociirt, welche mit Permanganatlösung träge reagiren und von Katalysatoren zersetzt werden[1]).

Ausser diesen Erwägungen giebt es noch andere, die dafür sprechen, dass die unverdünnte Caro'sche Säure drei mit einander verkettete Sauerstoffatome oder einen Sauerstoffdreiring enthält.

Versetzt man z. B. Natriumdioxyd mit concentrirter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur, so entweicht reichlich Ozon. Wird aber dabei stark abgekühlt, so erfolgt keine oder nur schwache Ozonentwickelung, und es entsteht die Caro'sche Säure. Andererseits erleidet die Caro'sche Säure beim Stehen eine freiwillige Zersetzung unter Ozonentwickelung.

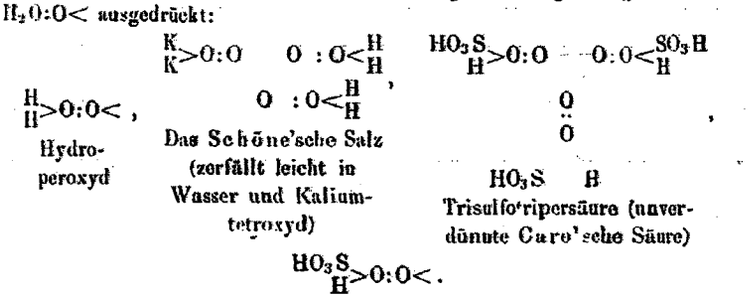
Eine noch charakteristischere Thatsache wurde aber von Eugen Bamberger[2]) beobachtet. Wird nämlich die verdünnte Caro'sche Säure mit Kaliumcarbonat neutralisirt und mit einem Katalysator — Silberoxyd, Mangandioxyd etc. — erwärmt, so findet eine Ozonbildung statt. Die neutralisirte Caro'sche Säure entwickelt also Ozon unter denselben Bedingungen, unter welchen andere Peroxyde nur einfachen Sauerstoff in Freiheit setzen.

Auf Grund vorstehender Darlegungen wage ich zu behaupten, dass meine Ansicht über die Caro'sche Säure ebenso berechtigt ist,

---

[1]) Bei der üblichen Dihydroxylformel des Hydroperoxyds ist es unmöglich, diese Reactionen rationell zu formuliren.

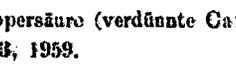
Meiner Ansicht nach werden sämmtliche Eigenschaften der Peroxyde — unter Zugrundelegung der Brühl'schen Theorie der Tetravalenz des Sauerstoffs — am besten durch die von Kingzett vorgeschlagene Formel $H_2O{:}O<$ ausgedrückt:



Hydroperoxyd

Das Schöne'sche Salz (zerfällt leicht in Wasser und Kaliumtetroxyd)

Trisulfotripersäure (unverdünnte Caro'sche Säure)



Sulfomonopersäure (verdünnte Caro'sche Säure)

[2]) Diese Berichte 33, 1959.

wie die Baeyer-Villiger'sche. Nur gilt die meinige für das unverdünnte Product, während die von Baeyer und Villiger festgestellten Thatsachen sich auf die verdünnte Caro'sche Säure beziehen. Damit ist aber nicht gesagt, dass die unverdünnte Säure ausschliesslich aus dreifachen Molekülen besteht, während die verdünnte nur einfache Moleküle enthält. Die oben angegebene Analyse einerseits und der Bamberger'sche Versuch andererseits zeigen, dass beide Formen sowohl in dem unverdünnten, wie in dem verdünnten Reagens existiren. Nur sind in Ersterem mehr dreifache Moleküle vorhanden, als in Letzterem.

Genf. Privatlaboratorium.

511. L. Tschugaeff: Ueber das Thujen, ein neues bicyclisches Terpen[1]).

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium des bacteriologischen Instituts der Universität Moskau.]

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in d. Sitzung von Hrn. C. Harries.)

I.

Alle bisher veröffentlichten Versuche, welche in der Absicht unternommen wurden, um das Thujon in das entsprechende (bicyclische) Terpen zu verwandeln, blieben insofern erfolglos, als entweder die dahin zielende Reaction nicht bewerkstelligt werden konnte, oder das Reactionsproduct kein unmittelbares Thujonderivat vorstellte.

So versuchte Semmler[2]), der Entdecker des Thujons, das in Rede stehende Terpen durch Salzsäureabspaltung aus dem Thujolchlorid darzustellen. Indessen erwies sich das betreffende Chlorid als dermaassen beständig, dass es auch bei mehrstündigem Kochen mit Anilin nicht zersetzt werden konnte.

Ein anderer Weg, welcher ebenfalls von Semmler und unabhängig von ihm auch von Wallach[3]) zu demselben Zwecke eingeschlagen wurde, lieferte einen Kohlenwasserstoff, welcher seinen Eigenschaften gemäss als ein monocyclisches Terpen und folglich als ein Isomerisationsproduct des unmittelbaren, bicyclischen, vom Thujon derivirenden Terpens anzusprechen ist. Es wurden für das neue, von

[1]) Vorgetragen in der Sitzung der Russischen phys.-chem. Gesellschaft am 4. Mai 1900. Vergl. Protocoll No. 5 S. 54.

[2]) Semmler, diese Berichte 25, 3343.

[3]) Wallach, Ann. d. Chem. 272, 111, 286, 107.

seinen Entdeckern Thujen resp. Tanaceten genannte Terpen folgende physikalische Constanten angegeben:

von Wallach,

Sdp. 172—175° . . . . $d_{20} = 0{,}810$ $n_D = 1.4761$ $M_R^D = 45.67$

von Semmler,

Sdp. 60—63° (14 mm) . $d_{20} = 0.8408$ $n_D = 1.476$ $M_R^D = 45.65$.

Für ein bicyclisches Terpen lässt sich die Zahl $M_R^D = 43.54$ berechnen.

Offenbar findet bei der trocknen Destillation des salzsauren Thujylamins eine Isomerisation des ursprünglichen Reactionsproductes in eine monocyclische Verbindung statt, was auch nicht besonders Wunder nehmen kann, da dieser Vorgang bei hoher Temperatur und namentlich in Gegenwart von freier Salzsäure verläuft.

Es soll hier besonders darauf hingewiesen werden, dass ein Isomeres des Thujylamins, das vom Isothujon derivirende Isothujonamin (oder vielmehr Isothujylamin) nach einer von Wallach herrührenden Angabe, bei der trocknen Destillation seines salzsauren Salzes ebenfalls ein Terpen liefert, welches auf Grund seiner Eigenschaften höchst wahrscheinlich mit dem oben erwähnten sogen. Thujen von Wallach und Semmler identificirt werden kann. Demnach steht das bisher als Thujen bekannte Terpen in unmittelbarer Beziehung zum Isothujon, dem hochsiedenden Isomeren des Thujons, und dürfte darum vorläufig als Isothujen bezeichnet werden, zumal das echte bicyclische Thujen, wie wir sogleich sehen werden, bereits dargestellt ist.

Die negativen Ergebnisse obiger Versuche veranlassten mich, für die Darstellung des eigentlichen Thujens meine Xanthogenmethode zu verwenden.

Als Ausgangsmaterial benutzte ich ein von Schimmel & Co. bezogenes, an und für sich bereits genügend reines Thujon, welches behufs weiterer Reinigung noch sorgfältig in vacuo fractionirt wurde.

Es besass folgende physikalische Constanten: $[\alpha]_D = 79.26°$.

$d_4^{20} = 0.9166$; $n_D = 1.45252$ (Brühl[1]) giebt für zwei reine Thujonpräparate:

$d_4^{20} = 0.9162$; $n_D = 1.45220$ und $d_4^{20} = 0.9163$; $n_D = 1.45297$).

Für die Molekularrefraction berechnet sich die Zahl 44.78. Ein bicyclisches Keton ohne Doppelbindung verlangt $M_R^D = 44.11$.

Der Thujylalkohol wurde durch Reduction des Thujons nach Semmler (mit Natrium in absolut-alkoholischer Lösung) als dickflüssiges, angenehm riechendes Liquidum erhalten, welches nach sorg-

[1]) Brühl, diese Berichte 32, 1222.

fältigem Trocknen mit geglühtem Kaliumcarbonat durch Destillation im luftverdünnten Raume gereinigt, folgende Eigenschaften besass:

$$[\alpha]_D = +\ 69.49^0. \quad d_4^{20} = 0.9210.$$

$n_D^{20} = 1.46350$, woraus sich für die Molekularrefraction die Zahl $M_R^D = 46.10$ statt der theoretischen 45.45 berechnet. Zur Darstellung des Thujylxanthogensäuremethylesters wird am besten folgendermaassen verfahren:

50 g Thujylalkohol wurden mit 100—150 g Toluol oder Xylol verdünnt und während 20 Stdn. mit 8 g Natrium auf dem Sandbade zum Sieden erhitzt. Die von Natrium abgegossene Lösung wird in gewöhnlicher Weise mit Schwefelkohlenstoff und Jodmethyl behandelt und der resultirende Thujylxanthogensäuremethylester durch Wasserdampfdestillation von den flüchtigen Beimengungen befreit.

Es hinterbleibt im Destillirkolben ein bläulich gefärbter Syrup, welcher nicht in krystallisirtem Zustande erhalten werden konnte. Derselbe wird in Aether aufgenommen, getrocknet und nach Abtreiben des Aethers als solcher der trocknen Destillation unterworfen. Letztere wird so lange fortgesetzt, bis die Temperatur der Flüssigkeit, welche durch ein eingesenktes Thermometer controllirt wird, auf 190° steigt [1]). Das gelblich gefärbte Destillat wird auf übliche Weise durch Rectification und Kochen über metallischem Natrium gereinigt. Man erhält so eine leicht bewegliche Flüssigkeit von zartem, an Thuja und Tanne erinnerndem Geruch, welche hauptsächlich bei 151° —152.5° siedet und das specifische Gewicht $d_4^{20} = 0.8275$ zeigt. Sie dreht die Polarisationsebene schwach nach links und besitzt bei 20° den Refractionsindex $n_D = 1.45042$, woraus sich für die Molekularrefraction die Zahl $M_R^D = 44.21$, berechnet. Die Theorie verlangt für ein monocyclisches Terpen 43.54. Bei der Analyse wurden auf die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$ stimmende Zahlen erhalten:

$C_{10}H_{16}$. Ber. C 88.24, H 11.76.
Gef. » 88.44, » 12.07.

Es liegt hier somit ein neues bicyclisches Terpen vor, welches sich durch seine physikalische Eigenschaften, namentlich durch den Siedepunkt und das specifische Gewicht von allen bekannten Terpenen wesentlich unterscheidet. Aus noch näher zu erörternden Gründen werde ich dasselbe im Nachstehenden einfach als Thujen bezeichnen.

Auch in seinen chemischen Eigenschaften unterscheidet sich das Thujen von allen anderen Terpenen. Es liefert kein krystallisirtes Nitrosochlorid. Die Einwirkung von 2 Atomen Brom verläuft unter

[1]) Der im Destillirkolben zurückbleibende Rückstand besteht aus einer verhältnissmässig schwerer zersetzbaren Xanthogenverbindung, welche ich an einem anderen Orte näher beschreiben werde.

Bromwasserstoffentwickelung und führt zu einem rothbraun gefärbten Syrup, welcher in Alkohol mit intensiv rother Farbe löslich ist. Diese Reaction kann für die Erkennung des Thujens verwendet werden. Die bekannte Reaction, welche von anderen Terpenen mit verschiedener Intensität gezeigt wird, nämlich die Rothfärbung durch Essigsäureanhydrid und concentrirte Schwefelsäure, tritt beim Thujen besonders charakteristisch hervor[1]). Das Thujen ist ein ausserordentlich unbeständiges Terpen. An der Luft wird es sehr bald unter theilweiser Verharzung oxydirt, Permanganat entfärbt es fast momentan. Säuren, selbst in verdünntem Zustande, greifen es sehr leicht, meist unter Dunkelfärbung an. Die nähere Untersuchung der dabei stattfindenden Veränderungen ist noch nicht abgeschlossen, es liegt aber die Vermuthung nahe, dass wir hier, abgesehen von den gewöhnlichen Polymerisationserscheinungen, es mit einer Umwandlung des bicyclischen Thujens in monocylische Verbindungen zu thun haben.

Schliesslich sei hier noch eine interessante Reaction des Thujens kurz erwähnt, welche allerdings, nach meinen vorläufigen Beobachtungen, auch von gewissen anderen Terpenen (z. B. Pinen, Limonen) gezeigt wird.

Schüttelt man nämlich 1—2 ccm Thujen mit einer heissen, concentrirten, essigsäurehaltigen Quecksilberacetatlösung, so bildet sich in wenigen Minuten eine schöne, perlmutterglänzende, krystallinische Substanz, welche in den meisten organischen Solventien, sowie auch in Wasser unlöslich ist. Bisher ist es mir noch nicht gelungen, unverändertes Thujen aus dieser Verbindung zu regeneriren[2]).

II.

Wenn die Beziehungen, welche zwischen Thujon und Thujen existiren, durch die eben angeführten Thatsachen noch nicht vollständig klargelegt sind — dazu ist eine eingehende Untersuchung der Abbauproducte des Thujens (namentlich durch vorsichtige Oxydation) nöthig —, so besitzen wir doch bereits jetzt gewichtige Gründe, um die Existenz einer innigen genetischen Beziehung der beiden Substanzen und die Zugehörigkeit des Thujens zur Thujonreihe als sehr wahrscheinlich annehmen zu dürfen.

Was in erster Linie die Bildungsweise des von mir beschriebenen Thujens anbetrifft, so habe ich vor Kurzem an zwei Beispielen nach-

---

[1]) Aehnliche Färbung wird auch durch Trichloressigsäure hervorgerufen.

[2]) Vielleicht gehören diese Verbindungen zu denjenigen quecksilberhaltigen Körpern, welche in der letzten Zeit von Pesci, Denigès, Hofmann u. A. beschrieben worden sind.

gewiesen[1]), dass die Xanthogenmethode jedenfalls mehr Garantie für einen glatten Reactionsverlauf zu geben scheint, als alle anderen, zur Zeit bekannten Vorgänge, welche einen Uebergang von einem Alkohol (resp. Keton) zu dem entsprechenden ungesättigten Kohlenwasserstoff gestatten. Andererseits liefern die physikalischen Eigenschaften des neuen Terpens zahlreiche Beweise für die Zugehörigkeit desselben zu der Reihe des Thujons.

Betrachten wir in erster Linie die Molekularrefraction des Thujens, so kommen wir zum Schlusse, dass wir es mit einem bicyclischen Terpen zu thun haben. Indessen liegt in diesem Falle der beobachtete Werth der Molekularrefraction etwas höher, als es die Rechnung für ein bicyclisches Terpen verlangt, und zwar liegt der Unterschied jedenfalls ausserhalb der gewöhnlichen Versuchsfehler.

Die Ursache dieses anomalen Verhaltens des reinen Terpens kann nicht etwa an einer Verunreinigung liegen, um so weniger, als auch alle übrigen Derivate der Thujonreihe ein analoges Refractionsincrement aufweisen.

In der folgenden Tabelle ist eine Reihe diesbezüglicher Daten zusammengestellt. Mit Ausnahme von Thujylamin sind die betreffenden Zahlen aus meinen eigenen Bestimmungen berechnet. Die Berechnung der theoretischen Werthe der Molekularrefraction geschah (wie auch überall in dieser Abhandlung) unter Zugrundelegung der bekannten Conrady'schen Zahlen.

Substanz	d_4^{20}	n_D	M_R^D Gef.	M_R^D Ber.	Δ
Thujon	0.9166	1.45252	44.78	44.11	+ 0.67
Thujylalkohol	0.9210	1.46350	46.10	45.45	+ 0.65
Thujyl-Methyläther .	0.8771	1.44541	50.94	50.21	+ 0.73
Thujen	0.8275	1.45042	44.21	43.54	+ 0.67
Thujylamin[2])	0.8735	1.4608	48.04	47.43[3])	+ 0.61
Thujylamin[4])	0.8743	1.462	48.11		+ 0.67
				Im Mittel	+ 0.67

Alle Thujonderivate zeigen somit ein ziemlich constantes Refractionsincrement, welches im Mittel 0.67 beträgt.

Diese Verhältnisse deuten eine Eigenthümlichkeit in der Constitution dieser Reihe an, andererseits aber liegt hier ein neues, wich-

[1]) Diese Berichte 32, 3332 und 33, 735. Ein weiteres Beispiel stellt die Umwandlung von Borneol in das entsprechende Terpen vor. Journ. russ. phys.-chem. Ges. 32, Nr. 5. Vgl. Wagner und Brickner, diese Berichte 33, 2121.

[2]) Wallach, a. a. O.

[3]) Für die Atomrefraction des Aminstickstoffs ist hier die Zahl 2.45 angenommen.

[4]) Semmler, a. a. O.

tiges Argument für die Zugehörigkeit des neuen Terpens zur Thujonreihe vor.

Berücksichtigen wir jetzt die Molekularvolumina der Thujonderivate, so sehen wir auch hier ähnliche Verhältnisse hervortreten: Sämmtliche Glieder der Thujonreihe zeigen im Verein mit anderen bicyclischen Terpenderivaten das kleinste Molekularvolum, resp. das niedrigste specifische Gewicht.

Am deutlichsten treten die vorhandenen Unterschiede hervor, wenn man anstatt der specifischen Gewichte die entsprechenden Molekularvolumina unter einander und mit den nach der Traube'schen Methode berechneten Zahlen vergleicht, wie es in der nachstehenden Tabelle[1]) geschehen ist:

Substanz	d_{20}	M_T	M_V	Δ[2])
Thujen	0.8275	172.6	164.2	8.4
Pinen	0.858	172.6	158.2	14.4
Fenchen	0.864	172.6	157.4	15.2
Camphen[3])	0.8715	172.6	156.1	16.5
Thujon	0.9166	179.8	165.8	14.0
Thujylmethyläther	0.8771	202.1	191.5	10.6
Fenchon[4])	0.9465	179.8	160.6	19.2
Bornylacetat[5])	0.9855	214.3	198.9	15.4
Bornyläthyläther[6])	0.9008	218.2	202.2	16.0

Die Thujonderivate nehmen somit auch vom Standpunkte der volumetrischen Verhältnisse, gegenüber sämmtlichen, bisher bekannten, bicyclischen Verbindungen, eine Sonderstellung ein. Dem gegenüber ist es von besonderem Interesse, dass man mit Hülfe der kürzlich von Kanonnikoff[7]) angegebenen Methode für das »echte Molekularvolumen« des Thujens die Zahl 418.9 erhält, welche das neue Terpen als eine bicyclische Verbindung charakterisirt (berechnet für $C_{10}H_{16}$ = 420.2; gefunden für das Pinen z. B. 421.17).

---

[1]) M_T bedeutet das nach Traube berechnete, M_V das echte Molekularvolumen. Der Thujylalkohol ist wegen des störenden Einflusses der Association aus der Tabelle ausgeschlossen worden.

[2]) Die Werthe M_T sind ohne Berücksichtigung der durch die Ringbildung entstehenden Decremente berechnet. Letztere sind in der Colonne Δ enthalten. Es ist leicht ersichtlich, dass den Thujonderivaten die kleinsten Werthe Δ entsprechen. Dass dieselben bei Thujen und Thujon nicht gleich sind, soll uns nicht wundern, da ähnliche Unterschiede auch in anderen Reihen (z. B. zwischen Fenchon und Fenchen) bestehen.

[3]) $t = 19°$. Wallach, Ann. d. Chem. 263. Vgl. Heusler, S. 57.

[4]) Diese Berichte 31, 1775.

[5]) Diese Berichte 24, 3377, 3313.

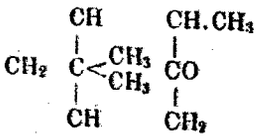
[6]) Nach Riban, Ann. chim. phys. [5] 6, 357 extrapolirt.

[7]) Journ. russ. phys.-chem. Gesellschaft 31, 573.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass auch die Siedepunktsverhältnisse in der Thujonreihe für die bicyclische Natur, resp. die Zugehörigkeit des Thujens zu der Thujonreihe sprechen. Besonders sei hervorgehoben, dass das um ca. 20° höher siedende Isothujen zu dem Thujen in demselben Verhältniss zu stehen scheint, wie z. B. das Dipenten zu Pinen.

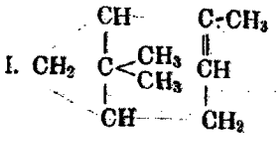
Aus dem obigen Thatsachenmaterial lassen sich, wie es mir scheint, folgende Schlussfolgerungen in Bezug auf die Constitution des Thujons und dessen Derivate ziehen:

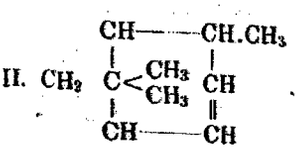
1. Das Thujon, und folglich das Thujen, steht in keiner unmittelbaren Beziehung zum Pinen. Diese Folgerung ergiebt sich aus dem auffallenden Unterschiede, welcher (namentlich im specifischen Gewicht resp. Molekularvolumen) zwischen Pinen und Thujen besteht, und ist für die Constitution des Thujons insofern von Interesse, als sie eine von G. Wagner vor einigen Jahren aufgestellte Thujonformel



so gut wie ausschliesst.

Aus dieser Formel lassen sich nämlich für das Thujen nur die beiden folgenden Structurmöglichkeiten ableiten:





Nun entspricht aber die Formel I nach den Untersuchungen von G. Wagner und A. v. Baeyer höchstwahrscheinlich dem Pinen. Andererseits ist wohl aber auch die Structur II für das Thujen unzulässig, denn es ist kaum anzunehmen, dass durch die blosse Verschiebung einer Doppelbindung eine derartige Veränderung im specifischen Gewichte, in der Molekularrefraction und anderen physikalischen Constanten stattfinden kann, wie sie beim Uebergang von Pinen zu Thujen thatsächlich beobachtet wird.

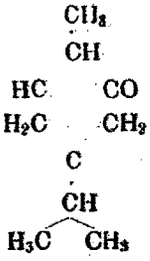
2. Sämmtliche Verbindungen, welche das unveränderte Kohlenstoffskelett des Thujons enthalten, besitzen eine eigenthümliche, ringförmige Atomgruppirung, welche durch ein Refractionsincrement von ca. 0.6 Einheiten und ferner durch ein auffallend niedriges specifisches Gewicht charakterisirt wird.

Am zutreffendsten scheint mir die Annahme zu sein, dass die Thujonderivate einen Trimethylenring enthalten. Die allerdings dürftigen Angaben, welche über das optische Verhalten der Trimethylenverbindungen vorliegen, scheinen unzweideutig für das Vorhandensein eines Refractionsincrementes zu sprechen, wie aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich ist[1]):

Substanz	$d^{20}/_4$	n_D	M gef.	M ber.	Δ
Trimethylencarbonsäure[3]) . .	1.0879	1.43754	20.68	20.12	0.56
1. 1-Dimethyltrimethylen[3]) .	0.6604	1.3659	23.74	23,02	0.72
Dichlortrimethylen[4]) . . .	1.2071	1.44021	23.70	24.18	0.48
Caron[2])	0.9567	1.47877	44.99	44.11	0.88
				im Mittel	0.66

Eine nähere Uebereinstimmung zwischen einzelnen Werthen von Δ ist allerdings nicht vorhanden[5]). Dennoch liegt der Mittelwerth 0.66 derjenigen Zahl sehr nahe, welche von uns für die Thujonreihe ermittelt worden ist.

Von allen bis jetzt vorgeschlagenen Thujonformeln scheint mir die letzte, von Semmler[6]) aufgestellte



[1]) Es sei hier bemerkt, dass der bekannte Kenner der Spectrochemie, Prof. W. Brühl (diese Berichte 32, 1222), das Refractionsincrement des Thujons als abnorm ansieht und die Vermuthung ausspricht, dass wir es hier mit der Erscheinung einer partiellen »Enolisation« zu thun haben. Es will mir aber scheinen, dass diese Annahme überflüssig erscheint, nachdem dasselbe abnorme optische Verhalten auch beim Thujen, Thujylalkohol u. s. w. beobachtet worden ist, wo ja von einer Enolisation keine Rede sein kann. — Die Möglichkeit eines Einflusses des Trimethylenringes auf die Refraction wird übrigens auch von Prof. Brühl selbst zugegeben.

[2]) Brühl, diese Berichte 32, 1222.

[3]) Gustavson und Popper, Journ. für prakt. Chem. [2] 58, 258.

[4]) Brühl, diese Berichte 25, 1952.

[5]) Es soll uns dieses aber auch nicht besonders wundern, da die Reindarstellung der Trimethylenverbindungen bekanntlich mit grossen Schwierigkeiten verbunden ist.

[6]) Semmler, diese Berichte 33, 275.

am meisten den obigen Ausführungen zu entsprechen. Inwiefern sie mit der Constitution der Abbauproducte des Thujons und des Thujens in Einklang zu bringen ist, sollen weitere Untersuchungen entscheiden[1]).

512. K. A. Hofmann und E. Strauss: Radioactives Blei und radioactive seltene Erden.

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

(Eingegangen am 1. November.)

Durch die Untersuchungen von Becquerel[2]), Schmidt[3]), S. und P. Curie[4]) und Debierne[5]) ist bekannt geworden, dass Uran- und Thor-Verbindungen, sowie die aus Pechblende isolirten Baryum-, Wismuth- und Titan-Präparate die Fähigkeit besitzen, im Dunkeln ohne vorherige Belichtung auf die photographische Platte zu wirken. Von besonderem Interesse sind die baryumhaltigen Substanzen deswegen, weil sich bei ihnen die erwähnte Wirkung durch Umkrystallisiren des activen Baryum-Bromids oder -Chlorids sehr erheblich steigern lässt und weil Demarçay[6]) in den stärkst wirksamen Krystallisationen durch das Funkenspectrum die Existenz eines neuen Elementes, Radium genannt, wahrscheinlich machte. Auch hat Mme. P. Curie[7]) das Aequivalentgewicht in dem am stärksten activen Radiumchlorid bestimmt und so festgestellt, dass das Atomgewicht des Radiums mindestens gleich 174, wahrscheinlich aber noch höher ist. Vielleicht liegt hier das höhere Homologe des Baryums vor. Allem Anscheine nach haftet hier die strahlende Wirkung an einem dem Baryum sehr ähnlichen Elemente, und zwar geht sie auch bei langem Aufbewahren im Dunkeln nicht verloren. Das radioactive Wismuth verliert seine Fähigkeit bei monatelangem Verweilen im Lichte, wie im Dunkeln; für

---

[1]) Die von E. Fromm und W. Lischke vorgeschlagene Formulirung der α-Tanacetogendicarbonsäure scheint mir durch die Versuche der betreffenden Forscher jedenfalls nicht genügend begründet zu sein. Denn eine Constitutionsbestimmung, welche mit Hülfe trockner Destillation (zwischen 200–240°) einer ungesättigten Verbindung von saurem Charakter ausgeführt worden ist, kann wohl nicht ohne Weiteres als einwandsfrei betrachtet werden. (Vgl. diese Berichte 33, 1192.)

[2]) Compt. rend. 122, 420, 501 ff.

[3]) Wied. Ann. 65, 141; s. a. S. Curie, Compt. rend. 126, 1101.

[4]) Compt. rend. 127, 175, 1215.

[5]) Compt. rend. 129, 593 und 130, 906.

[6]) Compt. rend. 127, 1218. [7]) Compt. rend. 131, 382.

das Uran hat Crookes[1]) gezeigt, dass es durch Extrahiren des Nitrates mit Aether und auch durch Umkrystallisiren in wirksame und unwirksame Uranpräparate zerlegt werden kann.

Wir fanden in verschiedenen Mineralien radioactives Blei und radioactive seltene Erden, die auch nach völliger Trennung von Wismuth, resp. Thor und Uran ihre Wirksamkeit beibehielten. Dass das rohe Bleisulfat, aus Uranpecherz durch Aufschliessen mit Salpetersäure und Fällen mit Schwefelsäure gewonnen, kräftige Strahlen aussendet, ist bekannt. Doch liess sich mit basisch-weinsaurem Ammon das Bleisulfat ausziehen, und im Rückstand verblieb eine sehr wirksame Substanz, die also nicht mit Blei übereinstimmt. Wir isolirten aus Uranpecherz, aus Uranglimmer, aus Bröggerit, aus Cleveït und aus Samarskit reine Bleiverbindungen, die nach ihrem ganzen analytischen Verhalten keine Spur von Wismuth (Polonium), Baryum (Radium), Titan (nach Debierne sehr activ), Thor oder Uran enthielten. Unsere Bleipräparate waren aus salzsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff vollkommen fällbar; das Sulfid war in Schwefelammon unlöslich; das Sulfat wurde von verdünnter Schwefelsäure nicht gelöst, wohl aber von basisch-weinsaurem Ammon; aus der Chloridlösung fiel durch Schwefelsäure actives Sulfat heraus. Das Chlorid war in reinem Wasser mässig löslich, wie dies ja für Chlorblei bekannt ist. Doch concentrirte sich beim Umkrystallisiren die Wirksamkeit auf die in der Mutterlauge verbleibenden Antheile. Aber alle qualitativen und quantitativen Versuche ergaben, dass unsere activen Präparate nur Blei enthielten. Neben diesem konnten wir radioactives Wismuth nicht nur im Uranpecherz, sondern auch im Uranglimmer und im Samarskit, allerdings nur in Spuren, auffinden.

Thor- und Uran-freie seltene Erden von zum Theil hoher Wirksamkeit erhielten wir aus Bröggerit, Cleveït und Samarskit. Um eine Beimengung von Uran und Thor auszuschliessen, fällten wir aus dem in Ammoncarbonat unlöslichen Theil des Schwefelammonniederschlags nach dem Lösen in Salzsäure die Erden mit Oxalsäure und reinigten durch wiederholtes Fällen der Chloridlösung mit überschüssigem Ammoncarbonat (zur Trennung von Thor und Uran), Lösen der abgerauchten Sulfate in heissem Wasser (Abscheidung von Thor und Titan) und schliessliches Fällen mit überschüssigem Ammonoxalat. Die so dargestellten Erden sind ein Gemisch der Cer- und Yttria-Gruppe, enthalten aber weder Thor noch irgendwelche andere Beimengungen. Die Oxalate sind radioactiv, doch sind die Oxyde in ganz besonderem Maasse wirksam. — Uranoxyduloxyd aus Bröggerit, Cleveït, Pechblende, Uranglimmer, Samarskit und Euxenit erwiesen sich radioactiv.

[1]) Proc. Royal Soc. London 66, 409.

Die Thorerde aus Bröggerit, Cleveït und Samarskit war wirksam, während das aus Euxenit isolirte Thoroxyd die photographische Platte nicht beeinflusste. Dies ist deswegen sehr auffallend, weil der Euxenit in seiner Zusammensetzung (uranhaltiges Titanat und Niobat der seltenen Erden) dem Samarskit (Uranat und Niobat der Yttererden) nahesteht, und weil gerade die aus Samarskit isolirte Thorerde sehr stark activ war. Es kann also die Thorerde in inactiver Form aus Euxenit isolirt werden, während das Uran in seinen verschiedenartigsten natürlichen Vorkommnissen stets radioactiv ist. Jedoch können wir die Versuche von Crookes bestätigen, da wir durch Umkrystallisiren von activem Uranoxalat in den leichter löslichen Fractionen inactives Uran antrafen.

Unsere Untersuchungsmethode bestand darin, dass wir die Substanzen im Dunkeln auf die umgekehrte Bromsilbergelatineplatte legten und nach 24-stündigem Exponiren entwickelten.

Actives Blei aus Uranpecherz.

100 g Uranpecherz, fein gepulvert, wurden mit 50 g trockner Soda auf 600° während 7 Stunden erhitzt. Der nach dem Ausziehen mit Wasser bleibende Rückstand wurde durch wiederholtes Abdampfen mit Salzsäure zersetzt, dann mit heissem Wasser wiederholt ausgezogen und das ca. 3 pCt. freie Salzsäure enthaltende Filtrat mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Diese Fällung wurde mit Salpetersäure und Schwefelsäure auf dem Wasserbade eingedampft, mit 10-procentiger, wässriger Schwefelsäure extrahirt und ausgewaschen. Das so verbleibende Bleisulfat war sehr stark activ. Es besass weisse Farbe und gab alle Reactionen von Bleisulfat[1]). Das Filtrat lieferte beim Uebersättigen mit Ammoniak eine Fällung von Wismuthhydroxyd, das nach dem Verglühen nur schwach activ war.

Actives Blei und active seltene Erden aus Bröggerit.

Bröggerit ist im Wesentlichen ein Uranat von Uranoxydul, Thorerde und Bleioxyd. Das fein gepulverte Mineral wurde durch wiederholtes Abrauchen mit starker Salzsäure aufgeschlossen. Das schwach salzsaure Filtrat wurde mit Schwefelsäure versetzt; dadurch fiel nur wenig Bleisulfat heraus. Dieses wurde durch Schwefelwasserstoffwasser in Schwefelblei verwandelt und nach dem Auswaschen mit heisser Salzsäure extrahirt. Die Krystalle von Chlorblei wurden in Wasser gelöst und mit Schwefelsäure gefällt. Das so erhaltene, rein weisse Bleisulfat war activ. Die Hauptmenge des Bleis blieb aber bei der Fällung des ursprünglichen salzsauren Bröggeritauszugs mit

[1]) Es war in basisch weinsaurem Ammon völlig löslich, ebenso in

verdünnter Schwefelsäure in Lösung, wurde daraus mit Schwefelwasserstoff gefällt und dieses Sulfid nach sorgfältigem Auswaschen mit angesäuertem Schwefelwasserstoffwasser durch Königswasser oxydirt. Aus diesem Rückstand ging beim Behandeln mit heisser, verdünnter Salzsäure viel Blei in Lösung, das mit Schwefelsäure gefällt wurde. Dieses Präparat war reines Bleisulfat und erwies sich als sehr stark activ. Dass hier die Activität nicht durch eine Beimengung von Polonium verursacht wird, geht erstens aus der Darstellungsweise (Fällung in schwefelsaurer Lösung) und zweitens daraus hervor, dass der nach der Oxydation des Sulfids mit Königswasser und nach dem Ausziehen mit heisser Salzsäure verbleibende Rückstand ebenfalls sehr stark activ war: Polonium hätte unter diesen Bedingungen in Lösung gehen müssen.

Es kann nicht Wunder nehmen, dass die Thorerde aus Bröggerit sich sehr stark activ zeigte. Sie wurde aus dem Schwefelammoniumniederschlag durch Ammoncarbonat extrahirt und nach dem Eindampfen dieser Lösung und Aufnehmen des Rückstandes mit Salzsäure durch Oxalsäure gefällt. Zur vollständigen Reinigung haben wir nach dem Verglühen des Oxalates das in heissem Wasser schwer lösliche Sulfat, $Th(SO_4)_2 + 8H_2O$, hergestellt, die daraus abgeschiedene Thorerde wiederholt in Ammoncarbonat gelöst und schliesslich aus salzsaurer Lösung nochmals mit Oxalsäure gefällt. Die Aequivalentgewichtsbestimmung durch Zersetzen des Sulfates in der Glühhitze lieferte für vierwerthiges Metall $R = 218.84$; also war die Thorerde im Wesentlichen frei von anderen seltenen Erden. Besonders wichtig erscheint uns die Thatsache, dass auch die Thor- und Uran-freien seltenen Erden des Bröggerits stark activ waren.

Sie wurden aus dem Schwefelammoniumniederschlag abgeschieden durch Oxydiren desselben mit Königswasser und Fällen mit Oxalsäure. Das durch Verglühen bereitete Oxyd führten wir durch Abrauchen mit Schwefelsäure in wasserfreies Sulfat über, lösten dieses Sulfat in heissem Wasser, fällten mit einem starken Ueberschuss von Ammoniumbicarbonat und reinigten die darin unlöslichen Erden durch Fällen ihrer Chloride mit überschüssigem Ammonoxalat. Thorerde wäre bei dieser Reinigungsweise durch das Ammoncarbonat und später das überschüssige Ammonoxalat in Lösung gehalten worden. Trotzdem so die Thorerde[1]) entfernt worden war und auch durch Schwefelsäure oder Schwefelwasserstoff fällbare Substanzen, wie Radium, Polonium und Blei, nicht mehr vorhanden sein konnten, war das Erdoxalat

[1]) Uran kann deshalb nicht mehr in unserem Präparat vorhanden sein, weil wir wiederholt mit Ammoncarbonat extrahirt und aus saurer Lösung mit Oxalsäure gefällt hatten.

activ. Die daraus durch Verglühen hergestellte, hell zimmtfarbene Erde erwies sich noch viel stärker activ als ihr Oxalat.

Das Uran aus Bröggerit wurde durch Extraction des Schwefelammoniumniederschlags mit Ammoncarbonat sammt der Thorerde in Lösung gebracht; nach dem Eindampfen wurden beide mit Salzsäure gelöst, durch Oxalsäure die Thorerde gefällt, das Uran aus dem Filtrat durch Eindampfen und Verglühen, Lösen in Salpetersäure und Fällen mit Ammoniak abgeschieden. Durch Verglühen des Ammonuranats erhielten wir actives Uranoxyduloxyd (Ur_3O_8). Aber durch wiederholtes Umkrystallisiren des daraus gewonnenen Uranoxalates erhielten wir als leichter lösliche Fraction inactives Uranoxalat, das auch nach dem Ueberführen in Oxyduloxyd keine Wirkung auf die Platte zeigte. Die schwerstlöslichen Oxalatfractionen erwiesen sich zwar als Oxalat kaum activ, wohl aber nach dem Ueberführen in Oxyduloxyd. Daraus folgt, dass man in Uebereinstimmung mit den Angaben von Crookes aus activem Uran inactive Fractionen gewinnen kann.

Actives Blei, Baryum und seltene Erden aus Cleveït.

Der Cleveït steht dem Bröggerit in seiner Zusammensetzung nahe, enthält aber etwas weniger Uran und ist unter Wasseraufnahme theilweise verändert. Die Bearbeitung dieses Minerals erfolgte in der gleichen Weise wie die des Bröggerits; wir konnten aus der salzsauren Lösung durch Schwefelsäure etwas Baryumsulfat fällen, das nach dem Extrahiren mit basisch weinsaurem Ammon, dann mit Kalilauge von Bleisulfat befreit wurde und sich activ erwies. Das Bleisulfat, die Thorerde und die in Ammoncarbonat unlöslichen, seltenen Erden waren stark activ. Dagegen erwies sich das direct aus der salzsauren Lösung des Minerals auskrystallisirende Bleichlorid als völlig inactiv.

Actives Baryum, Blei, Wismuth und Uran aus Uranglimmer.

Die Uranglimmer: Kalkuranit, Kupferuranit und Zeunerit sind im Wesentlichen Phosphate, resp. Arseniate von Uran, Kupfer, Calcium und Baryum. Doch enthielten die uns von der Firma Krantz in Bonn übersandten derben Stücke von Kalk-Kupfer-Uranit (Schneeberg)? erhebliche Mengen Blei und auch etwas Wismuth. Die Zersetzung des fein gepulverten Materials geschah durch heisse Salzsäure. Die Analyse wurde in der Weise durchgeführt, dass aus der salzsauren Lösung mit Schwefelsäure Baryumsulfat und ein Theil des Bleisulfats gefällt wurden, das Filtrat gab mit Schwefelwasserstoff sehr viel Arsensulfid, Schwefelblei, Schwefelkupfer und etwas Schwefelwismuth. Die Trennung dieser Bestandtheile nahmen wir nach den allgemein bekannten, analytischen Methoden vor und erhielten so sehr stark actives Bleisulfat, das auch nach dem Ueberführen in Chlorblei

sich stark activ erwies. Gleiches gilt vom Schwefelwismuth und von dem mit basisch-weinsaurem Ammon von Bleisulfat befreiten Baryumsulfat. Das aus dem Schwefelammonniederschlag nach der Entfernung der Phosphorsäure und Extrahiren mit Ammoncarbonat als Ammonsalz isolirte Uran war als Oxyduloxyd nur schwach activ. Arsen, Kupfer, Eisen, Thonerde, Zinkoxyd erwiesen sich als unwirksam.

Actives Blei, active Thorerde und andere active seltene Erden aus Samarskit.

Dieses Mineral ist ein uranhaltiges Niobat der seltenen Erden, speciell der Yttriagruppe. Die Zersetzung erfolgte durch Aufschliessung mit Kaliumbisulfat. Mit heisser, verdünnter Salzsäure wurden die seltenen Erden, sowie etwas Bleisulfat in Lösung gebracht. Das ungelöste Bleisulfat ging nach dem Schmelzen des Salzsäurerückstandes mit Soda durch verdünnte Salpetersäure in Lösung. Die Isolirung des Bleies geschah durch Fällen mit Schwefelwasserstoff, Ueberführung in das Sulfat, Zersetzung dieses Sulfats mit wässriger Soda und Lösen des Bleicarbonats in verdünnter Salpetersäure. Durch nochmaliges Fällen mit Schwefelwasserstoff, Ueberführen in das Sulfat und Waschen mit verdünnter Schwefelsäure wurde das Bleisulfat rein erhalten. Es erwies sich als activ, während merkwürdigerweise die kleinen Mengen der schwefelsäure-löslichen Theile ein kaum actives Wismuthpräparat ergaben. Die Trennung der Thorerde von den übrigen seltenen Erden geschah in derselben Weise, wie beim Bröggerit. Auch hier beim Samarskit konnten wir ausser einem sehr stark activen Thor in Ammoncarbonat und Ammonoxalat unlösliche seltene Erden in grosser Menge isoliren, die als Oxyde sich activ erwiesen. Auch das Uran aus dem Samarskit war als Oxyduloxyd stark wirksam.

Actives Uran aus Euxenit.

Der Euxenit ist ein sehr complicirtes uranhaltiges Titanat und Niobat der seltenen Erden. Aber wir konnten daraus Thorerde, andere seltene Erden, ferner Titansäure und Blei nur in inactivem Zustande isoliren. Dies ist sehr merkwürdig, weil das Uranoxyduloxyd aus Euxenit ganz auffallend stark wirkte und weil Titansäure aus Uranpecherz nach Debierne äusserst activ sein soll.

513. C. F. Cross, E. J. Bevan und J. F. Briggs: Einwirkung des Caro'schen Reagens auf Furfurol.

(Eingegangen am 12. October.)

Wir haben vor Kurzem[1]) gezeigt, dass Furfurol bei der Oxydation mit Wasserstoffhyperoxyd als Hauptproduct auch dann ein (β-)Oxyfurfurol liefert, wenn wesentlich mehr als 1 Mol. H_2O_2 auf 1 Mol. $C_5H_4O_2$ angewendet wird. Die Oxydation der Aldehydgruppe folgt, vollzieht sich jedoch nur langsam. Die entstehende Oxybrenzschleimsäure giebt charakteristische Salze der Formel $HO.C_4H_2O.COO.Me$. Aus der allgemeinen Wirkungsweise des Peroxyds schlossen wir, dass unser Oxyfurfurol die α,β-Verbindung sein dürfte, und dieser Schluss wurde durch die Thatsache bestätigt, dass die Hydroxylgruppe derjenigen Säure, welche wir nur als die entsprechende α,β-Säure ansehen können, keine sauren Eigenschaften besitzt.

Unser α,β-Oxyfurfurol giebt in Gegenwart von Condensationsmitteln mit Phenolen charakteristische Farbreactionen, welche mit denen der Lignocellulosen identisch sind. Wir halten deshalb den Schluss für berechtigt, dass Oxyfurfurole in der Holzsubstanz vorkommen, bezw. dass die Reaction der Letzteren mit Phloroglucin und Resorcin auf die Anwesenheit dieser Verbindungen zurückzuführen ist.

Diese Beobachtungen wurden jetzt weiter ausgedehnt und die aus denselben gezogenen Schlüsse bestätigt durch die vorliegende Untersuchung über die Reaction zwischen Furfurol und dem jetzt genauer bekannten Caro'schen Reagens. Wir fanden, dass eine gut charakterisirte Umsetzung bei dem molekularen Verhältniss $C_5H_4O_2:O_2$ (»activer Sauerstoff«) eintritt. Das zweite Atom Sauerstoff wird langsamer aufgenommen, und dem entsprechend zeigt auch die Untersuchung der Reactionsproducte, dass in der That die Reaction sich in 2 Stadien vollzieht. Zunächst bildet sich ein Oxyfurfurol, und zwar wie sich später zeigte, das α,β-Isomere. Die weitere Oxydation des Aldehydes vollzieht sich in diesem Fall nicht in einfacher Weise, ist vielmehr von einer Hydrolyse begleitet. Bei den Manipulationen, welche für die Isolirung der erwarteten Oxybrenzschleimsäure erforderlich waren, bemerkten wir leicht, dass die sauren Producte sich fortschreitend änderten. Es entstand **Ameisensäure**, und durch Umkrystallisiren des nicht flüchtigen Theils der sauren Producte liess sich **Bernsteinsäure** in befriedigender Ausbeute gewinnen. Die Menge der entstandenen Ameisensäure, welche ein recht wichtiger Factor für die Formulirung der Reaction ist, wurde durch Destillation,

[1]) Journ. chem. Soc. 75 [1899], 747.

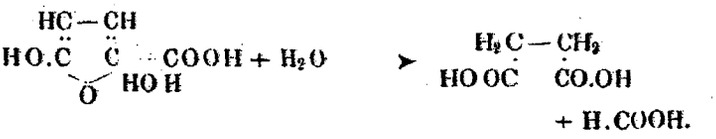
Titration und Ueberführung in das Baryumsalz ermittelt, welches sich durch die Analyse als rein erwies. Die Identität der Bernsteinsäure wurde durch den Schmelzpunkt, die Analyse der Säure und ihrer Salze, den Siedepunkt der Säure und ihre Umwandlung in das Anhydrid vom Schmp. 118° sicher gestellt.

Der Reactionsverlauf ist mithin der folgende:

$$C_5H_4O_2 + O_2 = \underset{\text{Oxybrenzschleimsäure.}}{C_5H_4O_4}$$

$$C_5H_4O_4 + 2H_2O = \underset{\text{Bernsteinsäure}}{C_4H_6O_4} + \underset{\text{Ameisensäure.}}{H.COOH}$$

Unter Berücksichtigung der constitutionellen Beziehungen ist es klar, dass die α- und die δ-Stellung angegriffen werden; die α,δ-Oxybrenzschleimsäure erleidet bei der Hydrolyse eine Aufsprengung des Furfuranringes, wobei die Aufnahme des zweiten Moleküls Wasser von einer Umlagerung begleitet ist:



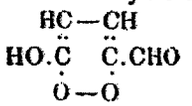
$$+ H.COOH.$$

Möglich ist es jedoch auch, dass der Mechanismus des Abbaus zur Bernsteinsäure in Wirklichkeit nicht so einfach ist; es fanden sich nämlich Anzeichen dafür, dass intermediär eine zweibasische Ketonsäure mit 5 Kohlenstoffatomen entsteht. Doch dies ist nur von untergeordneter Bedeutung. Der Abbau ist in dem Sinne ein einfacher, als er sich unter den angegebenen Bedingungen lediglich nur aus einer Oxydation und einer Hydrolyse zusammensetzt, und darf deshalb als einer der Beweise für die nahen Beziehungen zwischen der Furfuran- und Bernsteinsäure-Gruppe angeführt werden. Derart einfache Processe dürften sich, wie mit grosser Wahrscheinlichkeit anzunehmen ist, auch in der Pflanzenzelle abspielen. Deshalb haben wir auch vom pflanzenphysiologischen Standpunkt aus die Einwirkung von Sauerstoff der beiden typisch entgegengesetzten Functionen auf den Furfuranring studirt, welch' Letzterer sicherlich bei dem Aufbau des Pflanzenzellgewebes eine grosse Rolle spielt. Im Zusammenhang mit diesem Theil unserer Untersuchungen möchten wir anführen, dass die Lignocellulosen nach Behandlung mit dem Caro'schen Reagens (in seiner verdünnten Form) die charakteristische Reaction mit Phloroglucin nicht mehr zeigen. Die Oxydation des Körpers, welchem diese Reaction eigen ist, d. h. des Oxyfurfurols, vollzieht sich ohne wesentliche Veränderung der Lignocellulose selbst. Andererseits vermag weitere Einwirkung von Wasserstoffhyperoxyd, bei Gegenwart oder Abwesenheit verdünnter Schwefelsäure, bezw. von Eisensalzen, die

Reaction nicht zu verändern. Das ursprünglich vorhandene α,β-Oxyfurfurol wird, falls es oxydirt oder entfernt wird, immer durch neue Mengen ersetzt, welche aus der Fasersubstanz erzeugt werden.

Nach dieser Abschweifung, welche die physiologische Tragweite der beiden Reactionen vor Augen führen sollte, haben wir nunmehr zu zeigen, in welcher Hinsicht sich das Aufbrechen des Furfuranringes bei unserer Reaction von den älteren Umwandlungen dieser Art unterscheidet. Es ist eine wohlbekannte Thatsache, dass durch die oxydirende Einwirkung des Bromwassers Brenzschleimsäure in Fumarsäure übergeführt wird, und dass man letztgenannte Säure ebenfalls erhält, wenn man das Baryumsalz der α,δ-Sulfobrenzschleimsäure mit Bromwasser behandelt[1]). Andererseits ist bekannt, dass, wenn die Sulfogruppe sich in der β-Stellung befindet, die Säure der Oxydation widersteht[2]). Durch Schmelzen mit Kali lässt sich die α,δ-Säure in Bernsteinsäure und Oxalsäure umwandeln. Hill hat ferner weitere Oxydationen der Furfuranderivate, speciell des α,δ-Bromfurfurans, studirt und gefunden, dass dieselben leicht in Fumarsäure und Maleïnsäure überzuführen sind.

Die Bildung von Bernsteinsäure unter den Bedingungen, welche wir bei unseren Versuchen innehielten, ist in mancher Hinsicht bemerkenswerth, speciell im Hinblick auf die Thatsache, dass das molekulare Verhältniss des Sauerstoffs ein begrenztes war. Dass der Furfuranring unter diesen Umständen aufgesprengt wird, ist vielleicht auf die Bildung eines instabilen Peroxydes der Form:



zurückzuführen. Diese Annahme würde in Uebereinstimmung stehen mit manchen Reactionen des Caro'schen Reagens, welche schon studirt worden sind[3]), und wird gestützt durch gelegentliche Beobachtungen, welche im zweiten Theil dieser Abhandlung erwähnt sind.

Experimentelles.

Darstellung des Caro'schen Reagens.

Das Reagens wurde in der verdünnten Form nach der Vorschrift von Baeyer und Villiger (diese Berichte 32, 3625) hergestellt. 10 g Kaliumpersulfat wurden mit 11 g Schwefelsäure verrieben und der Mischung 30 g Eis hinzugesetzt. Der »active Sauerstoff« wurde bestimmt durch die Menge des aus Jodkalium in Freiheit gesetzten

[1]) Hill und Palmer, diese Berichte 18 [1885], 2096.
[2]) Hill und Hartshorn, diese Berichte 18 [1885], 448.
[3]) Baeyer und Villiger, diese Berichte 32 [1899], 3625.

Jodes und erwies sich bei mehreren Darstellungen als recht constant (0.008—0.009 g pro ccm).

Oxydation des Furfurols.

Die Bedingungen der Reaction wurden mehrfach variirt und schliesslich die folgende Methode beibehalten: Das Furfurol (2 g) wurde in Antheilen von je 1 g dem Reagens hinzugefügt, dessen Menge so bemessen war, dass der »active Sauerstoff« dem Molekularverhältniss $C_5H_4O_2:O_2$ entsprach. Das gläserne Reactionsgefäss wurde durch Eintauchen in Wasser kühl (15—20°) erhalten. Die Reaction wurde durch gelegentliches, kräftiges Durchschütteln des Kolbeninhalts unterstützt. Die erste Hälfte des Furfurols verschwindet im Verlaufe von 1—2 Stunden, die zweite Hälfte wird weit langsamer oxydirt; die Anwesenheit von Furfurol, wie auch von activem Sauerstoff ist mehrere Stunden nachweisbar, die Reaction liess sich aber durch Erwärmen auf 35° rasch zu Ende führen.

Isolirung des Oxyfurfurols (Phenylhydrazinderivate).

Das Aldehydderivat liess sich nur in Gestalt des Hydrazons abscheiden. Das Reactionsproduct wurde zunächst durch Zufügen von Soda in fester Form nahezu neutralisirt und schliesslich das Abstumpfen der Schwefelsäure mit Natriumacetat vollendet. In der Flüssigkeit, welche vom auskrystallisirten Natriumsulfat ablief, wurde mit 10-procentiger Phenylhydrazinacetatlösung vermischt; hierbei schied sich das Phenylhydrazon sofort als gelber Niederschlag von krystallinischer Beschaffenheit ab. Aus siedendem Wasser umkrystallisirt, bildete dasselbe glänzend gelbe Nadeln, die bei 155° schmolzen.

0.199 g Sbst.: 0.473 g CO_2, 0.0895 g H_2O. — 0.2985 g Sbst.: 35.0 ccm N (corr. auf 0° und 760 mm).

$HO.C_4H_2O.CH:N_2H.C_6H_5$. Ber. C 65.30, H 4.95, N 13.8.
Gef. » 64.82, » 5.00, » 14.7.

Das Methyl-phenyl-hydrazon wurde ebenfalls dargestellt. Nach dem Trocknen wurde es zur Entfernung von Verunreinigungen mit Benzol behandelt und dann aus Wasser umkrystallisirt. Schmp. 143°.

0.232 g Sbst.: 28.4 ccm N (21.5°, 748.5 mm).

$HO.C_4H_2O.CH:N_2(CH_3).C_6H_5$. Ber. N 13.0. Gef. N 13.7.

Die Gegenwart von Oxyfurfurol in der ursprünglichen Flüssigkeit wurde nachgewiesen durch die charakteristische, schön rothe Reaction mit Phloroglucin und Salzsäure. Die Färbung ist ein weit reineres Roth als diejenige, welche das β-Isomere liefert. Die purpurne Färbung, welche Resorcin hervorrief, war nur äusserst schwach, während das β-Derivat ein deutliches, reines Blau erzeugt. Weder

die Farbenreaction, noch die Bildung des Hydrazons war mit Lösungen erhältlich, die schon einige Zeit gestanden hatten; ebenso veranlasste kurzes Erhitzen der neutralisirten Flüssigkeit auf 80—100° das Verschwinden des Aldehyds. Andererseits gelingt es in manchen Fällen, in frisch neutralisirten Lösungen, welche zunächst die Aldehydreactionen nicht zeigen, durch vorsichtiges Erwärmen oder Behandeln der schwach angesäuerten Flüssigkeit mit Natriumamalgam, die Gegenwart des charakteristischen Oxyfurfurols nachzuweisen. Dieses Verhalten weist auf die Bildung und Reduction der entsprechenden Oxybrenzschleimsäure hin, denn Brenzschleimsäure wird unter ähnlichen Bedingungen durch Natriumamalgam zu Furfurol reducirt. Aus dem Nachstehenden ergiebt sich des Weiteren, dass wegen der Neigung des Furfuranringes zum Aufbrechen, sowohl der Aldehyd als auch die Säure nur kurze Zeit existenzfähig sind. Die oben beschriebenen Reactionen dürften ihre Erklärung in der Bildung eines instabilen Peroxyds des Aldehyds finden, welche der Oxydation der Aldehyd- zur Carboxyl-Gruppe vorangeht.

Die Hydrazone des Oxyfurfurols sind in kaltem, verdünntem Ammoniak löslich und lassen sich aus diesen Lösungen durch Ansäuern unverändert wieder ausfällen. Wir sehen hierin einen Beweis für die Säurefunction der Hydroxylgruppe, welche bei der α,δ-Verbindung weit deutlicher zum Ausdruck kommt, als bei dem α,β-Isomeren, das mit Wasserstoffhyperoxyd erhalten wird. Die Hydrazone der α,δ-Verbindung sind gut charakterisirt und leicht krystallisirt zu erhalten, während das Hydrazon des α,β-Oxyfurfurols fast unlöslich in Wasser ist und schwer krystallisirt. Der Einfluss, welchen die verschiedene Stellung der Hydroxylgruppe in beiden Körpern ausübt, zeigt sich auch in den Salzen der entsprechenden Carbonsäure, von welchen diejenigen der α,δ-Isomeren nicht isolirbar sind. Die Unbeständigkeit dieser Säure ist der beste Beweis für die δ-Stellung der Hydroxylgruppe.

Saure Producte.

Kocht man die ursprüngliche saure Lösung bei constant erhaltenem Volumen, so destilliren continuirlich flüchtige Säuren über. Diese Säuren sind Ameisensäure und Essigsäure, Letztere jedoch nur in relativ kleiner Menge. Die Ausbeute an flüchtigen Säuren ist eine sehr beträchtliche. Zu berücksichtigen bleibt hierbei, dass die Lösung 15 pCt. ihres Gewichtes Schwefelsäure enthält und die flüchtigen Säuren dem zu Folge als Producte einer fortschreitenden Zersetzung anzusehen sind. Man beobachtet jedoch, dass die Ameisensäure sehr leicht entsteht, und dass beim Destilliren der sehr verdünnten Lösung bei constantem Volumen die Menge derselben 40 pCt. des Gewichtes an

zur Oxydation verwendetem Furfurol erreicht. Die berechnete Quantität ($H.COOH:C_5H_4O_2$) beträgt 48 pCt.

Für die Bestimmung der gewonnenen Menge Ameisensäure wurde die Flüssigkeit mit Normalsoda neutralisirt, eingedampft und nach dem Ansäuern mit einem kleinen Ueberschuss an Schwefelsäure nochmals destillirt. Das Destillat wurde dann mit Baryumcarbonat gekocht und das Filtrat eingedampft. Das krystallisirte Salz wurde analysirt und erwies sich als reines Baryumformiat.

Um die primär entstandenen Säuren von grösserem Molekulargewicht zu isoliren, wurde die Lösung mit Calciumcarbonat neutralisirt und filtrirt. Die hierauf mit Essigsäure eben sauer gemachte Lösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft. Unter dieser Bedingung sind die in Betracht kommenden Säuren in der Hauptsache als Kaliumsalze vorhanden, welche in 70-procentigem Alkohol löslich sind. Der Abdampfrückstand wurde mit Alkohol vermischt und mit einer Quantität Schwefelsäure behandelt, welche den in der Lösung vorhandenen Mengen organischer Säuren äquivalent war. Die filtrirte alkoholische Lösung enthielt nunmehr nur die Säuren, welche beim Verdampfen des Alkohols als Syrup zurückblieben. Aus diesem Syrup liess sich eine beträchtliche Krystallisation gewinnen, die, von der anhängenden Mutterlauge befreit, bei 180° schmolz.

0.1775 g Sbst.: 0.2650 g CO_2, 0.0835 g H_2O.

$C_4H_6O_4$. Ber. C 40.70, H 5.08.

Gef. » 40.72, » 5.23.

Behufs sicherer Identificirung der Säure mit Bernsteinsäure, wurde ein Theil derselben vorsichtig auf den Siedepunkt (256°) erhitzt. Beim Abkühlen krystallisirte das Anhydrid in langen Nadeln. Das Product wurde aus Aether-Alkohol umkrystallisirt und schmolz dann bei 118°. In alkoholischer Lösung lieferte es mit Phenylhydrazin das charakteristische Hydrazid.

Das Molekulargewicht der ursprünglichen Säure wurde durch Titration ermittelt:

0.100 g Sbst.: 17 ccm $^n/_{10}$-NaOH. Mol.-Gew. 118.

Mol.-Gew. für die zweibasische Säure $C_2H_4(COOH)_2$ berechnet: 118.

Bei dieser Gelegenheit analysirten wir auch das Baryumsalz und die charakteristische Fällung, welche in den neutralen Lösungen durch Eisenchlorid hervorgerufen wird. Die erhaltenen Resultate bestätigten ebenfalls das Vorliegen von Bernsteinsäure.

Durch diese verschiedenen Proben glauben wir es ausser Zweifel gestellt zu haben, dass das Hauptproduct dieser Reaction Bernsteinsäure ist und nicht etwa Maleïnsäure oder Fumarsäure, was a priori das Wahrscheinlichere war.

Zum Schluss wollen wir noch einige Beobachtungen anführen, welche geeignet sind, die Natur des Zwischenproductes aufzuklären.

Es war uns unmöglich, ein Salz zu isoliren, das wir als der Oxybrenzschleimsäure zugehörig hätten ansprechen dürfen. Der einzige Beweis für das Vorliegen der Säure bestand darin, dass die Reduction mit Natriumamalgam zu dem entsprechenden Aldehyd führte. Andererseits stand von vornherein zu erwarten, dass eine derartige α,δ-Säure sehr instabil sein würde.

In der ursprünglichen Lösung fällt nach dem Neutralisiren Ferrichlorid einen Niederschlag, welcher dem mit Brenzschleimsäure erhältlichen sehr ähnlich ist. Durch Zufügen von Baryumacetat, Abfiltriren vom Sulfat und Fällen mit Alkohol liess sich eine Reihe von Baryumsalzen gewinnen. Die Producte mehrerer Darstellungen wurden analysirt. Für Baryum ergaben sich bei auf einander folgenden Fällungen die Werthe 49.7, 49.5 und 48.7, während sich für Baryumsuccinat 54.0 berechnet. Bei einer Verbrennung wurden erhalten C 19.6 und H 2.11. Die Zahlen für ein Baryumsalz, $C_5H_4O_5Ba$, wären C 21.3, H 1.42 und Ba 48.7. Eine Säure $C_5H_6O_5$ könnte durch Vereinigung von Oxybrenzschleimsäure mit 1 Mol. Wasser entstehen.

Die analytischen Resultate weisen, wie man sieht, darauf hin, dass der Bildung von Bernsteinsäure die Entstehung einer derartigen Säure $C_5H_6O_5$ vorangeht, bezw. machen es sehr wahrscheinlich, dass in dem analysirten Material gewisse Antheile einer Säure $C_5H_6O_5$ vorhanden waren.

Durch unsere Untersuchung wird auch der Process, nach welchem Hill und Palmer (l. c.) durch Schmelzen von α,δ-Sulfobrenzschleimsäure mit Kali Bernsteinsäure erhielten, völlig aufgeklärt: Als Zwischenproduct bildete sich hierbei ebenfalls die unbeständige α,δ-Oxybrenzschleimsäure.

Es sei noch bemerkt, dass das Caro'sche Reagens in seiner verdünnten Form, d. h. in wässriger Lösung, den activen Sauerstoff nur in einer recht unbequemen Art anzuwenden gestattet. Die Entfernung des Kaliumsulfats und der Schwefelsäure, die immer in weit grösseren Mengen vorhanden sind als die Reactionsproducte, ist mit Schwierigkeiten verknüpft, die speciell dann hervortreten, wenn es sich um die Isolirung unbeständiger oder schwer zu charakterisirender Zwischenproducte handelt. Unsere nächste Aufgabe wird es deshalb sein, die Bedingungen der Reaction so zu modificiren, dass diese interessanten Derivate des Furfurols isolirt und der weiteren Untersuchung zugänglich gemacht werden können.

Buchdruckerei A. W. Schade, Berlin N., Schulzendorferstr. 26.

Sitzung vom 12. November 1900.

Vorsitzender: Hr. C. Liebermann, Vice-Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende theilt mit, dass anlässlich der 100-jährigen Wiederkehr des Geburtstages von Friedrich Wöhler, der am 31. Juli 1800 im Pfarrhause zu Eschenheim geboren wurde, an dem Geburtshause eine Gedenktafel — gestiftet von der Chemischen Gesellschaft in Frankfurt a. M., der Ortsgruppe Frankfurt a. M. der Deutschen elektrochemischen Gesellschaft und dem Frankfurter Bezirksverein Deutscher Chemiker — am 10. November d. J. angebracht ist. Die Deutsche chemische Gesellschaft hat sich an dieser Feier durch Absendung eines Telegramms betheiligt.

Als ausserordentliche Mitglieder sind aufgenommen die HHrn.:

Cayvan, L., Chicago;
Thiel, Dr. A., Breslau;
Hart, Prof. E., Easton;
McCoy, Dr. H., Salt Lake City;
Griffiths, Prof. Dr. A., London;
Pollitzer, Dr. R., Neudietendorf;
Silberstein, Dr. E., Berlin;
Page, R., Detroit;
Neidhard, Dr. Z., Zürich;
Fries, Dr. C., Marburg;
Lambrecht, W.,
Dempfwolff, F.,
Sidgwick, F. v., } Tübingen;
Grotowsky, H.,
Röhm, O.,
Pollack, L., Zürich;
Warren, R. C., Terre Haute;
Schuhmacher, Dr. T., Poppelsdorf;
Mannheim, Dr. E., Bonn.

Als ausserordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen die HHrn.:

Anselmino, Dr. O., Greifswald, Langestr. (durch K. Auwers und H. Schwanert);
Folin, Dr. Otto, Waverley, Mass., Mc. Lean Hospital (durch J. Stieglitz und F. Lengfeld);

Majema, Kiko, Tokio, Japan, Chem. Inst. d. Univ. (durch T. Haga und C. Harries);

Fourneau, Dr. Ernest, Berlin W., Nürnbergerstr. 64 (durch R. Pschorr und O. Emmerling);

Jüngermann, Emil, Berlin N., Invalidenstr. 42. Chem. Lab. (durch E. Braren und E. Buchner);

Riiber, C. N., Berlin N., Schlüterstr. 3 (durch C. Liebermann und H. Simonis);

Dechend, F. von, Kais. Reg.-Rath, Berlin, Luisenstr. 32 (durch H. Wichelhaus und P. Jacobson);

Krübel, Dr. D., Freiburg i. B., Göthestr. 59 (durch L. Gattermann und P. Jacobson);

Neumann, Dr. Willy, Basel, Ges. für chem. Industrie (durch S. Blumenfeld und F. Wenzel);

Huender, A., Corn. Schuitstr. 8,
Buechner, E. H., Regulierstgracht 21,
Waten, A. H. W., Wormeveer,
Tiebacks, Kerkloon 2,
Belzer, A. H., Franz Halsstr. 44.
} Amsterdam (durch C. A. Lobry de Bruyn und H. W. Bakhuis Roozeboom);

Merck, Dr. C. E., Darmstadt, Rheinstr. (durch E. Merck und P. Jacobson):

Beckström, R., Novalisstr. 13,
Molle, Br., Luisenplatz 9,
} Berlin N. (durch H. Thoms und P. Jacobson).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

1016. Ferreira da Silva, A. J. Tratado de chimica elementar. Tomo II: chimica organica. Segunda edição. Porto 1900.

1017. Greshoff, M. Mededeelingen uit 's lands plantentuin. XXIX. Tweede gedeelte van de beschrijving der giftige en bedwelmende planten bij de vischvangst in gebruik. Tevens: Overzicht der heroische gewassen der geheele aarde en hunner verspreiding in de natuurlijke plantenfamiliën. Batavia 1900.

Der Vorsitzende:
C. Liebermann.

Der Schriftführer:
W. Will.

Mittheilungen.

514. Hugo Weil: Zur Kenntniss der gefärbten Rosanilinbase. (Erwiderung.)

(Eingegangen am 1. November.)

Vor einiger Zeit[1]) habe ich nachgewiesen, dass die »rothe Rosanilinbase«, welche Hr. v. Georgievics durch Fällung von kalter, verdünnter Fuchsinlösung mit der berechneten Menge Natronlauge erhalten zu haben glaubt[2]), nichts weiter ist, als ein Gemenge von gewöhnlicher Rosanilinbase mit etwas Fuchsin, als färbendem Bestandtheil, welch' Letzteres unzersetzt mit ausfällt.

Dass die Fällung aus Fuchsin »bestehen soll«, wie Hr. v. G. mir in seiner neuen Abhandlung[3]) unterstellt, ist von mir nie ausgesprochen worden.

In dieser Abhandlung kommt Hr. v. G. auf seine frühere Behauptung zurück; und da die Letztere Aufnahme in die Literatur gefunden hat[4]), sehe ich mich veranlasst, nochmals auf den Gegenstand einzugehen.

Ich gebe nachfolgende Zahlen: 1. 3.5 g synthetisches, wasserbadtrocknes Parafuchsin (von 10.5 pCt. Salzsäuregehalt)[5]), entsprechend $^1/_{100}$ g-Mol. Salzsäure, wurden in 1.8 L Wasser heiss gelöst; die Lösung wurde auf 18° abkühlen gelassen, bei dieser Temperatur filtrirt (kein Rückstand), mit 10.5 ccm Normalnatron (d. i. 5 pCt. mehr, als zur Bindung der Salzsäure erforderlich) versetzt und 48 Stunden bei einer Temperatur von 18 — 24° stehen gelassen. Die Bedingungen waren also für Vollendung der doppelten Umsetzung gewiss nicht ungünstig gewählt. Nach 48 Stunden wurde die Fällung abgesaugt, mit etwas Wasser gewaschen, erst auf Thon und dann auf dem Wasserbade getrocknet. Rothes Pulver wiegt ca. 2.7 g; frei von Asche. Dasselbe enthielt nicht weniger als 0.55 pCt. Salzsäure, was einem Fuchsingehalt von 5.3 pCt. gleichkommt.

2. 3.2 g gewöhnliche Rosanilinbase wurden mit 10 ccm Normalsalzsäure in 1.8 L Wasser in Lösung gebracht und wie bei 1.

[1]) Diese Berichte 29, 1541 und 2677. [2]) Monatsh. für Chem. 17, 4.
[3]) Monatsh. für Chem. 21, 407. [4]) Chem.-Zeitung 29, 883.
[5]) Die Chlorbestimmungen wurden durch Schmelzen der Substanz mit einem grossen Ueberschuss von Natriumsuperoxyd und Soda und Titration mit Silber- und Rhodan-Lösung ausgeführt.

In jedem einzelnen Falle wurde die Abwesenheit von Cyanverbindungen nach dem Schmelzen constatirt.

behandelt. Gewicht des Niederschlages ca. 2.7 g. Salzsäuregehalt der aschefreien Fällung 0.91 pCt., was bei Annahme von 1 Mol. Salzsäure auf 1 Mol. Rosanilin, 8.4 pCt. Fuchsin entspricht.

Beim Auskochen dieser »rothen Basen« mit Wasser geht natürlich das Fuchsin in Lösung; es hinterbleibt gewöhnliche Base, und man kann durch Prüfung des fuchsinrothen Filtrats mit Salpetersäure und Silbernitrat qualitativ den Nachweis führen, dass nicht eine rothe Base, sondern deren Chlorhydrat — Fuchsin — in Lösung gegangen ist.

Mag man nun die Menge der Natronlauge, die Temperatur, die Verdünnung etc. variiren, wie man will, man wird in all' den Fällen, in denen der Niederschlag roth ausfällt, Salzsäure, d. h. Fuchsin, qualitativ nachweisen können.

Die rothe Farbe der »Base« steht und fällt mit deren Fuchsingehalt.

(Der Nachweis der Salzsäure gelingt leichter in der eben beschriebenen Weise, als nach meiner früheren Angabe [1]), weil dort die Erscheinung durch die grosse Menge mitgelösten Farbstoffes getrübt wird.)

Gegenüber diesen, mit geringer Mühe festzustellenden und nun auch durch Zahlen unterlegten Thatsachen, die für den Farbenchemiker nichts Ueberraschendes haben und mit den physikalischen Constanten harmoniren, erscheint es nicht begreiflich, wie Hr. v. G. seine Behauptung aufrecht erhalten kann, nachdem er es unterlassen hat, den einzigen unanfechtbaren Beweis gegen meine Einwendungen durch Isolirung einer fuchsinfreien rothen Base zu führen.

Für Hrn. v. G. war der Nachweis der Rosaniliniumbase durch Hantzsch und Osswald [2]) der »Anlass, einige weitere Erfahrungen über diese Substanz . . . . . mitzutheilen« [3]).

Die Ausführungen des Hrn. v. G. beziehen sich aber garnicht auf diese Substanz, d. h. auf die nur in wässriger Lösung vorübergehend existirende Rosaniliniumbase, sondern auf seine vermeintliche, feste, rothe Base, deren Existenz auch auf Grund jener Abhandlung eher zu verneinen ist.

Hr. Prof. Hantzsch [4]) selbst glaubt mit der Existenz der Rosaniliniumbase in wässriger Lösung und in dissociirtem Zustande, auch deren Nichtexistenz im festen Zustande und in indifferenten Lösungsmitteln nachgewiesen zu haben.

Indem ich hiermit die Discussion über die Existenz einer festen rothen Rosanilinbase wohl als geschlossen erachten kann, muss ich bezweifeln, ob aus den Versuchen, die Hr. v. G. neuerdings anführt,

[1]) Diese Berichte 29. 1542.
[2]) Diese Berichte 33. 285.
[3]) loc. cit. S. 407.
[4]) Privatmittheilung.

überhaupt auch nur eine constitutionelle Verschiedenheit frisch gefällter und gewöhnlicher Rosanilinbase zu folgern ist.

Dass eine Base erst flockig ausgefällt und später krystallinisch wird, und dass die flockige Form in organischen Lösungsmitteln löslicher ist als die krystallinische, das sind, wie der Chemiker weiss, so gewöhnliche Erscheinungen, dass man hieraus keine weitgehenden Schlüsse ziehen kann.

Als besonders charakteristisch führt Hr. v. G. mehrfach an, dass sich frisch gefällte Rosanilinbase in organischen Lösungsmitteln mit orangegelber Farbe löst, gewöhnliche Base farblos. (S. 407—408.)

Ich bemerke dazu, dass ich unter den mir zugänglichen Proben gewöhnlicher Rosanilinbase keine farblos lösliche gefunden habe. Die Lösung in organischen Solventien war immer orangegelb. Sollte Hrn. v. G. die Lösung der frisch gefällten Base intensiver gefärbt erscheinen, so erklärt sich dies naturgemäss, wenn er sich der an gleicher Stelle von ihm angeführten Thatsache erinnert, dass ja die Lösung der frisch gefällten Base, nach seinen eigenen Bestimmungen, 10-mal so viel Substanz enthält, und dass die Intensität einer Färbung doch auch von der angewandten Substanzmenge abhängt.

Im nächsten Satze (S. 408) bespricht Hr. v. G. ohne bestimmte Zahlenangaben die Entstehung von Triamidotriphenylcarbinol, welches die alkalische Reaction der Natronlauge neutralisiren soll. Eine erstaunliche Leistung für ein solches Carbinol, wenn man bedenkt, dass die Natriumsalze der Phenole, der Kohlensäure etc. noch alkalisch reagiren. (Die Möglichkeit der theilweisen Bildung eines Natriumsalzes[1]) bleibt hierdurch unberührt).

Wäre das Carbinol wirklich eine so starke Säure, so wäre die Existenz einer farblosen Rosanilinbase unbegreiflich, da sie sich überwiegend in »rosanilinsaures Rosanilin«[2]) umlagern müsste.

Im weiteren Verlaufe seiner Abhandlung bezeichnet Hr. v. G. die von mir beschriebene doppelte Umsetzung[3]) zwischen kohlensaurem Rosanilin und Kochsalz zu salzsaurem Rosanilin und Soda als auf einem Irrthum beruhend, da es ihm nicht gelungen ist, sich von der alkalischen Reaction der entstandenen verdünnten Sodalösung zu überzeugen.

Dem gegenüber constatire ich Folgendes: Eine Lösung von Rosanilincarbonat entfärbt sich durch Aussalzen mit chemisch-reinem Kochsalz fast völlig. Die Flüssigkeit giebt dann, wenn sie concentrirt, d. h. durch längeres Einleiten von Kohlensäure nicht über 50° hergestellt war, auf rothem Lakmuspapier eine blaue Reaction. In anderen

[1]) Diese Berichte 29, 205.
[2]) Monatsb. für Chem. 21, 411.
[3]) Diese Berichte 29, 2678.

Fällen erscheint erst eine schwach violette Zone (in Folge einer geringen Menge in Lösung verbliebenen Farbstoffs), deren Auslauf nach kurzer Zeit rein blaue Farbe zeigt.

Nach Hrn. v. G.'s Angaben giebt dünne Fuchsin-Lösung für sich allein auf rothem Lakmuspapier einen violetten Fleck [1]). Man kann sich aber leicht überzeugen, dass der durch dünne Fuchsin-Lösung hervorgerufene, rein rothe Fleck sich auf's Deutlichste von der angeführten alkalischen Bläuung unterscheidet.

Wem die — übrigens unverkennbare — alkalische Reaction noch nicht genügend deutlich erscheint, der möge die beim Versuch erhaltene dünne Sodalösung durch Eindampfen concentriren. Es wird denn auch der Uneingeweihteste erkennen, dass der Irrthum nicht auf meiner Seite liegt.

Auf die weiteren Versuche des Hrn. v. G. einzugehen, liegt für mich keine Veranlassung vor; ich überlasse es den HHrn. Fachgenossen, sich ein Urtheil darüber zu bilden.

Basel, im November 1900.

515. M. Gomberg: Ueber die Darstellung des Triphenylchlor-methans.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung am 8. October von Hrn. R. Stelzner.)

In grösseren [2]) sowohl wie in kleineren Lehrbüchern der organischen Chemie findet sich im Allgemeinen die Angabe, dass, wenn Kohlenstofftetrachlorid mit Benzol und Aluminiumchlorid behandelt wird, Triphenylmethan das Hauptproduct der Reaction ist. Diese Angabe ist völlig irrthümlich.

Friedel und Crafts, welche als Erste diese Reaction studirten [3]), berichteten, dass sie auf diesem Wege Tetraphenylmethan erhielten. E. und O. Fischer [4]) konnten dieses Resultat nicht bestätigen, da sie aus dem Reactionsproduct lediglich Triphenylmethan isoliren konnten. Man muss annehmen, dass sie die Reaction analog wie bei der Darstellung des Triphenylmethans aus Chloroform durchführten, d. h. dass sie das von Aluminiumchlorid und überschüssigem Benzol befreite Product bei der hohen Temperatur von 200—360° der fractionirten Destillation unterwarfen. Später fanden Friedel und Crafts [5]), dass die Resultate je nach der Art des Verfahrens verschieden sind; als

[1]) loc. cit. S. 409.

[2]) Vergl. auch Beilstein's Handbuch, II, 287 (3. Aufl.).

[3]) Compt. rend. 1877, 1453. [4]) Ann. d. Chem. 194, 254.

[5]) Ann. de chim. phys. 1884, I. 497.

sie das Rohproduct bei hoher Temperatur destillirten, erhielten sie, in Bestätigung der Angaben von E. und O. Fischer, ebenfalls Triphenylmethan. Als aber das Product so, wie es nach der Einwirkung von Benzol und Aluminiumchlorid auf Tetrachlorkohlenstoff gewonnen wird, mit Wasser behandelt wurde, bildeten sich grosse Mengen von Triphenylcarbinol. Hieraus schlossen sie, dass die Reaction in der Hauptsache zur Bildung von Triphenylchlormethan, $(C_6H_5)_3C.Cl$, führt, welches dann bei der Behandlung mit Wasser das Carbinol ergiebt. Diesen Schluss sicherten sie durch Umwandlung des rohen Chlorids in das Aethoxy-Derivat:

$$(C_6H_5)_3C.Cl + HO.C_2H_5 = (C_6H_5)_3C.OC_2H_5 + HCl.$$

Dem zu Folge stellt Triphenylmethan nicht das erste Product der Einwirkung von Benzol auf Tetrachlorkohlenstoff dar, sondern nur eines der Zersetzungsproducte des Triphenylchlormethans, die aus Letzterem bei hoher Temperatur hervorgehen. Dass dies vermuthlich der Fall sein würde, hatten übrigens schon vorher E. und O. Fischer[1]) an dem reinen Chlorderivat gezeigt.

Von anderen Autoren, welche die Friedel-Crafts'sche Reaction bei Tetrachlorkohlenstoff und dessen Phenylderivaten anwendeten, seien erwähnt: Doebner und Magati[2]), Schwarz[3]), Weisse[4]) und V. Meyer[5]). Sie alle constatiren die Bildung von Triphenylmethan, welche unzweifelhaft auf eine spätere Zersetzung von Triphenylchlormethan zurückzuführen ist.

Im Zusammenhang hiermit seien die Arbeiten von Nencki und und Meissel erwähnt. Nencki[6]) hat nachgewiesen, dass bei der Friedel-Crafts'schen Reaction das Aluminiumchlorid in vielen Fällen durch Eisenchlorid ersetzt werden kann. Nach Meissel[7]) bildet sich bei der Einwirkung dieses Reagens auf ein Gemisch von Benzol und Tetrachlorkohlenstoff Triphenylchlormethan, da bei der nachfolgenden Behandlung 75 pCt. der Theorie an Triphenylcarbinol gewonnen werden. »Bei dieser Reaction entsteht kein Triphenylmethan, wie es der Fall ist, wenn Aluminiumchlorid angewendet wird.«

Als Thatsache darf gelten, dass unter Beobachtung gewisser Vorsichtsmaassregeln die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemisch von Benzol und Tetrachlorkohlenstoff äusserst glatt verläuft. Ich habe diese Reaction viele Male ausgeführt, aber in keinem einzigen Fall eine Spur von Triphenylmethan auffinden können. Friedel und Crafts' Angabe, dass Triphenylchlormethan das

[1]) Ann. d. Chem. 194, 257.
[2]) Diese Berichte 12, 1468. [3]) Diese Berichte 14, 1523.
[4]) Diese Berichte 28, 1537; 29, 1402. [5]) Diese Berichte 28, 2792.
[6]) Diese Berichte 30, 1776; 32, 2415. [7]) Diese Berichte 32, 2422.

Hauptproduct der Reaction ist, ist völlig correct. Beobachtet man einige Vorsichtsmaassregeln betreffs der Erhitzungstemperatur und der Zersetzung des Aluminiumchlorids, so kann Triphenylchlormethan mit einer Ausbeute von 70–90 pCt. der Theorie leicht isolirt und rein erhalten werden. Diese Methode ist bei weitem die beste zur Darstellung der Verbindung, da man mit ihrer Hülfe 500 g reinen Triphenylchlormethans bequem in weniger als zwei Tagen darstellen kann. Man wird deshalb bei vielen Reactionen das Triphenylbrommethan, welches gewöhnlich aus dem ziemlich theuren Triphenylmethan hergestellt wird, durch die Chlorverbindung ersetzen können. Bemerkt sei noch, dass auch nach dem Verfahren von Allen und Köllicker[1]) das Triphenylbrommethan nicht immer frei von Bromanthracen erhalten wird.

Experimenteller Theil.

Aluminiumchlorid.

Gattermann[2]) hat zuerst darauf aufmerksam gemacht, dass die Ausbeute und der glatte Verlauf bei der Friedel-Crafts'schen Reaction wesentlich von der Reinheit des Aluminiumchlorids abhängt. Er stellte Letzteres durch Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf erhitztes Aluminium her, ein Verfahren, welches noch heute allgemein angewendet wird. Biltz[3]) andererseits hat beobachtet, dass in gewissen Fällen reines, frisch bereitetes Aluminiumchlorid lediglich zerstörend wirkt und ein altes, schon etwas corrodirtes Präparat vorzuziehen ist.

Dass Chlor auf metallisches Aluminium einwirkt, ist eine wohlbekannte Thatsache, doch hat man von derselben im Laboratorium bei der Darstellung des Chlorids bisher nur selten Gebrauch gemacht. Und doch ist dieses Verfahren, besonders, wenn man flüssiges Chlor zur Verfügung hat, bei weitem das bequemste. Auch ist das auf diesem Wege gewonnene Reagens äusserst wirksam[4]).

Ungefähr 50 g gut gewaschener und getrockneter Aluminiumspähne werden in ein Verbrennungsrohr eingefüllt und durch Pfropfen von Asbestwolle an ihrem Platz festgehalten. Das Rohr wird dann auf den Verbrennungsofen gelegt, an einem Ende mit der Chlorbombe

[1]) Ann. d. Chem. 227, 110.

[2]) Stockhausen und Gattermann, diese Berichte 25, 3521.

[3]) Diese Berichte 26, 1960.

[4]) Nachdem ich diese Arbeit in Druck gegeben hatte, wurde ich darauf aufmerksam gemacht, dass Erdmann diese Methode in seiner Einleitung zur Darstellung von anorganischen Präparaten empfiehlt. Ebenso empfiehlt Thorp (Inorg. Preparations, Boston) diese Methode zur Darstellung von kleinen Mengen Aluminiumchlorid.

und am anderen mit Hülfe eines Asbeststopfens mit einer eisernen Vorlage in Verbindung gesetzt[1]). Der der Vorlage nächstliegende Theil des Rohres wird dann erhitzt und ein schneller Strom trocknen Chlors eingeleitet. Das Gas greift, vorausgesetzt, dass der Strom rasch genug ist, den kalten Theil des Metalles sofort an. Die Reactionswärme ist sehr gross und erhält das Metall auf eine Länge von etwa 8—10 cm im Glühen. Im Verlauf von $1^1/_4$—$1^1/_2$ Stunden ist die Reaction beendigt. Die Ausbeute beträgt gewöhnlich 190—200 g Aluminiumchlorid, d. h. ungefähr 80 pCt. der Theorie; in einigen Fällen wurden jedoch bis zu 90 pCt. der Theorie erhalten. Nach diesem Verfahren können 700—800 g Chlorid an einem Tage dargestellt werden, ohne dass man mehr als einen Ofen braucht. Das auf diesem Wege gewonnene Präparat ist äusserst wirksam und behält diese Eigenschaft anscheinend unvermindert bei, selbst wenn es Monate lang aufbewahrt wird.

Triphenyl-chlor-methan, $(C_6H_5)_3C.Cl$.

Wie sich herausgestellt hat, geben 1 Th. Kohlenstofftetrachlorid, 3.5 Th. Benzol und ungefähr 1.25 Th. Aluminiumchlorid die besten Ausbeuten. Kohlenstofftetrachlorid und Benzol müssen über Chlorcalcium scharf getrocknet und sorgfältig fractionirt werden. Die beiden Flüssigkeiten werden in einen Rundkolben gethan, der in der Anordnung von Anschütz[2]) mit einem langen Rückflusskühler versehen ist. Das Aluminiumchlorid wird in Antheilen von ungefähr 10 g hinzugefügt. Die Reaction ist stürmisch, doch habe ich nicht versucht, sie durch Kühlen zu mässigen. Nachdem alles Chlorid eingetragen ist, wird die Mischung noch ungefähr eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Die nächste Operation, das Zersetzen des Aluminiumchlorids, erfordert gewisse Vorsichtsmaassregeln. Die abgekühlte Mischung wird in dünnem Strahl auf eine grosse Menge zerstossenen Eises ausgegossen, wobei die das Eis enthaltende Schale durch eine Kältemischung gekühlt wird. Das Zufügen des Reactionsproductes muss langsam und unter stetem Umrühren erfolgen. Von Zeit zu Zeit giebt man auch etwas Benzol hinzu, um das Triphenylchlormethan in Lösung zu halten. Nachdem Alles eingetragen ist, trennt man im Scheidetrichter die Benzollösung vom Eis und Wasser und schüttelt sie je einmal mit salzsäurehaltigem Wasser, sowie mit reinem Wasser durch, wobei es rathsam ist, die Flüssigkeiten nicht länger als irgend nöthig mit einander in Berührung zu lassen. Dann wird die Benzollösung über Chlorcalcium gut getrocknet und auf dem Wasserbade so weit als möglich concentrirt. Beim Abkühlen

[1]) Gattermann, Praxis des organischen Chemikers. III. Aufl.
[2]) Ann. d. Chem. 235, 154.

scheidet sich alsdann bereits über die Hälfte an reinem Triphenylchlormethan in grossen Krystallen ab. Diese werden abfiltrirt und ein- oder zwei-mal mit trocknem Aether gewaschen, in welchem die Chlorverbindung nicht sehr löslich ist. Das Filtrat wird zunächst unter gewöhnlichem Druck auf dem Wasserbade concentrirt und dann im Vacuum soweit als möglich vom Benzol befreit. Die zurückbleibende, sehr concentrirte Lösung wird mit trocknem Aether vermischt, wodurch eine neue, erhebliche Menge der Chlorverbindung gefällt wird. Diese wird wie der erste Krystallanschuss behandelt und ist ebenso rein, wenn sie auch eine leichte, röthliche Färbung zurückbehält. Die Mutterlauge wird wiederum zunächst durch Erhitzen unter gewöhnlichem Druck vom Aether befreit und dann unter vermindertem Druck weiter concentrirt; hierbei liefert sie noch eine dritte Portion Krystalle. Auf diesem Wege lässt sich das Triphenylchlormethan sowohl von färbenden Bestandtheilen, wie von Triphenylcarbinol befreien, welche beide in Aether leicht löslich sind. Die letzten Mutterlaugen enthalten schliesslich alle färbenden Producte; in mehreren Fällen habe ich die Lösungen zu einem dicken Syrup eingedampft, Letzteren auf einer porösen Platte getrocknet und mit Wasser ausgekocht. Ich erhielt hierdurch beträchtliche Mengen Triphenylcarbinol, doch niemals irgend welche Andeutungen für die Gegenwart von Triphenylmethan. Die Ausbeute an reiner Chlorverbindung schwankt zwischen 70 und 85 pCt., während sich gleichzeitig soviel Carbinol bildet, dass die Gesammtausbeute 90—95 pCt. der Theorie erreicht.

In der folgenden Tabelle sind einige der gewonnenen Resultate zusammengestellt:

Nr. des Versuchs	Tetrachlorkohlenstoff g	Benzol g	Aluminiumchlorid g	Triphenylchlormethan g	Procente der Theorie	Triphenylcarbinol g
I.	300	1000	300	390	72	22
II.	360	1500	410	500	71	—
III.	39	150	50	51	78	10
IV.	129	500	150	201	87	—

Es ist schon erwähnt worden, dass das nach diesem Verfahren dargestellte Triphenylchlormethan nahezu rein ist und für die meisten Reactionen ohne weitere Reinigung verwendet werden darf. Es schmilzt gewöhnlich bei 108—112°, während Hemilian[1]) 105—115° angiebt.

[1]) Diese Berichte 7. 1203.

Bei der vorliegenden Substanz liefert folgende Methode der Chlorbestimmungen ebenso gute Resultate, wie das Verfahren von Carius. Die Chlorverbindung wurde in 2-procentigem alkoholischem Kali gelöst und kurze Zeit auf dem Wasserbad erhitzt. Dann wurde der Alkohol verdampft, der Rückstand in Wasser gelöst, durch Filtriren vom Triphenylcarbinoläther getrennt und im Filtrat das Chlor in der üblichen Weise mit Silbernitrat bestimmt.

In der folgenden Uebersicht sind die Analysenresultate zusammengestellt, welche mit den Substanzen aus den Versuchen I, III und IV der vorstehenden Tabelle erzielt wurden. Die Chlorverbindungen waren in drei verschiedenen Krystallanschüssen gewonnen, jeder Anschuss wurde für sich untersucht.

	I. Krystall-anschuss	II. Krystall-anschuss	III. Krystall-anschuss	Berechnet für $(C_6H_5)_3C.Cl$
I.	12.35	12.74	12.69	12.75
III.	12.45	12.48	12.49	12.75
IV.	12.62	12.60	12.56	12.75

Das nach diesem Verfahren gewonnene Product darf mithin als nahezu rein angesehen werden. Um es absolut rein zu erhalten, kann man es aus Benzol allein umkrystallisiren oder, besser, aus einer concentrirten Benzollösung durch trocknen Aether fällen.

Auf diesem Wege können grosse Mengen reinen Triphenylchlormethans weit leichter dargestellt werden, als nach dem älteren Verfahren von Hemilian (l. c.), durch Behandlung von Triphenylcarbinol mit Phosphorpentachlorid.

Zum Schluss möchte ich den HHrn. A. G. Marion, H. W. Emerson und J. L. Woods für ihre gütige Mitwirkung bei der Ausführung einiger der obigen Versuche meinen besten Dank aussprechen.

Chemisches Laboratorium der Universität von Michigan.

516. M. Gomberg: Triphenylmethyl, ein Fall von dreiwerthigem Kohlenstoff.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung vom 8. October von Hrn. R. Stelzner.)

Vor einiger Zeit[1]) veröffentlichte ich eine Methode zur Darstellung von Tetraphenylmethan, $(C_6H_5)_4C$, aus Triphenylmethan-azobenzol, $(C_6H_5)_3C.N:N.C_6H_5$. Die Ausbeute war leider sehr gering, sodass ich gezwungen war, die Eigenschaften, die Zusammensetzung, das Molekulargewicht und die Nitroderivate des Kohlenwasserstoffes an nur ungefähr 0.5 g der Substanz zu studiren. Das stereochemische Interesse, welches diese Verbindung beanspruchen darf, veranlasste mich, das Studium derselben, besonders in der Hoffnung, grössere Ausbeuten erzielen zu können, wieder aufzunehmen. Ich habe deshalb die meisten der von Anderen zur Darstellung des Tetraphenylmethans versuchten Methoden durchprobirt. Meine Erfahrungen, obgleich sie in Einzelheiten von denen anderer Forscher abweichen, stimmen doch mit ihnen in der Hauptsache überein, nämlich darin, dass das Tetraphenylmethan auf den üblichen Wegen nicht zu erhalten ist.

Einer meiner Hauptbeweise für die Constitution des Tetraphenylmethans bestand seinerzeit darin, dass der Kohlenwasserstoff ein Tetranitroderivat liefert, welches mit alkoholischem Kali keine Färbung gab, während die meisten der weniger phenylirten Methane letztere Reaction zeigen. Um nun festzustellen, ob diese Probe wirklich zuverlässig ist, entschloss ich mich, das Hexaphenyläthan, $(C_6H_5)_3C.C(C_6H_5)_3$, zu bereiten. Dieser Kohlenwasserstoff hätte ein Hexanitroproduct geben sollen, in welchem die Aethankohlenstoffatome keinen Wasserstoff gebunden enthalten. Mithin sollte auch dieses Nitroproduct mit Natriumäthylat oder alkoholischem Kali keine gefärbten Salze liefern.

Ich behandelte deshalb Triphenylbrommethan in Benzol mit metallischem Natrium, jedoch ohne Erfolg; auch die Chlorverbindung gab kein besseres Resultat. Als aber das Natrium durch molekulares Silber ersetzt wurde, begann nach mehrstündigem Kochen ein weisser, krystallinischer Körper sich abzuscheiden, und als die heisse Benzollösung filtrirt worden war, krystallisirte beim Abkühlen noch eine erhebliche Menge der gleichen Substanz aus. Sie wurde aus Benzol umkrystallisirt, zeigte dann den constanten Schmelzpunkt 185° und erwies sich als halogenfrei. In ihrem hohen Schmelzpunkt und der nur

[1]) Diese Berichte 30, 2043; Journ. Amer. chem. Soc. 20, 773.

geringen Löslichkeit in den gebräuchlichen organischen Solventien glich die neue Verbindung durchaus dem Tetraphenylmethan. Ich glaubte deshalb, dass Hexaphenyläthan vorlag, doch gab die Elementaranalyse folgendes Resultat:

$(C_6H_5)_6C_2$. Ber. C 93.83, H 6.17.
Gef. » 87.93, » 6.04.

Der niedrige Kohlenstoffgehalt war überraschend, doch zunächst erklärlich durch die Annahme, dass hier ein besonders schwer verbrennlicher Kohlenwasserstoff vorlag. Die nächste Analyse wurde deshalb von Anfang an im Sauerstoffstrom ausgeführt. Die Substanz wurde im Rohr mit Kupferoxyd gemischt und gegen das Ende der Verbrennung äusserst stark erhitzt. Hierbei ergab sich:

C 87.74, H 6.46.

Nunmehr wurde eine neue Menge Substanz dargestellt. 10 g Triphenylchlormethan und 10 g Silber gaben nach mehrstündigem Kochen 4 g desselben vermuthlichen Kohlenwasserstoffs. Dieser wurde zweimal aus Benzol und zweimal aus Chloroform umkrystallisirt; er war dann völlig halogenfrei und schneeweiss. Sein Schmelzpunkt lag bei 185—186°. Die Verbrennung wurde wiederum im Sauerstoffstrom ausgeführt, doch an Stelle des Kupferoxyds Bleichromat genommen. Gefunden wurde:

C 87.77, H 6.23.

Die nächste Analyse wurde im Bajonnetrohr ausgeführt und das Rohr mit feinem Kupferoxyd zu vier Fünfteln seiner Länge angefüllt, um die Verbrennung von Methan zu sichern, das sonst vielleicht hätte unverbrannt entweichen können. Die Verbrennung wurde sehr langsam ausgeführt und gegen das Ende derselben eine möglichst hohe Temperatur angewendet. Das Ergebniss war:

C 88.23, H 6.34.

Alsdann wurden noch mehrere neue Substanzproben theils aus Chlor-, theils aus Brom-Triphenylmethan dargestellt und durch successives Umkrystallisiren aus Benzol, Chloroform, Essigester und Schwefelkohlenstoff gereinigt. Sie alle ergaben dieselben und unter einander übereinstimmenden Resultate. Die Verbrennung wurde ferner in Porzellanröhren vorgenommen, welche der directen Hitze des Ofens ausgesetzt wurden, und schliesslich auch auf nassem Wege mit Chromsäure in concentrirter Schwefelsäure[1]), jedoch mit keinem besseren Resultat. Ich kam deshalb zu dem Schluss, dass die in Rede stehende Verbindung kein einfacher Kohlenwasserstoff, sondern sauerstoffhaltig sein müsste. Der Sauerstoff konnte aus zwei Quellen stammen: 1. das molekulare Silber konnte sauerstoffhaltig gewesen

[1]) Fritzsche, Ann. d. Chem. 294. 79.

sein, und 2. die atmosphärische Luft konnte auf den Kohlenwasserstoff eingewirkt haben.

Da nur molekulares Silber, nicht aber das fein gepulverte Metall in diesem Fall einzuwirken schien, so wurde eine sehr reine Probe des Ersteren dargestellt. Das feuchte Silber, wie es durch Reduction des Chlorids mit Zink gewonnen wird, wurde einen Tag lang mit verdünnter Schwefelsäure digerirt, dann durch Decantiren völlig ausgewaschen, mit Ammoniak mehrere Stunden behandelt, wiederum mit Wasser ausgewaschen und dann mit Alkohol, absolutem Alkohol, Aether und schliesslich mit Benzol abgespült. Diese Probe Silber gab indessen ebenfalls Resultate, welche von den obigen nicht abwichen. Um Gewissheit darüber zu erlangen, dass der Sauerstoff nicht aus dem Silber stammte, wurde Letzteres durch andere Metalle ersetzt. Quecksilber und Zink erwiesen sich als gleich gut, wenn nicht als noch besser verwendbar, denn die Ausbeuten an der Sauerstoffverbindung waren mit beiden Metallen sogar grösser, als die mit Silber erzielten. Ein anderer, grosser Vortheil besteht bei der Anwendung von Zink und Quecksilber darin, dass sich die Umsetzung schon bei gewöhnlicher Temperatur vollzieht. Für die Demonstration dieser Reaction ist besonders das Quecksilber gut geeignet. Wird eine Benzollösung von Triphenyl-Chlor- oder -Brom-Methan im Reagensglas wenige Minuten mit etwas metallischem Quecksilber geschüttelt und dann rasch filtrirt, so beginnt im Filtrat alsbald die Ausscheidung der unlöslichen Verbindung in Folge der Absorption von Sauerstoff aus der Luft.

Ich habe nunmehr zunächst nachgewiesen, dass es wirklich der Sauerstoff der Luft ist, welcher den Kohlenwasserstoff oxydirt. Arbeitet man in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre, so scheidet sich keine unlösliche Verbindung ab, selbst wenn die Halogenkörper Wochen und Monate lang in Benzollösung mit Silber, Zink oder Quecksilber behandelt werden.

Nach einer langen Reihe von Versuchen erkannte ich schliesslich das Zink als das beste Mittel zur Durchführung der Reaction. Gewöhnliches, granulirtes Zink, Zinkspähne, sowie Zinkstaub wirken alle auf die Halogenverbindungen ein. Bei meinen weiteren Versuchen verwendete ich sogen. gepulvertes Zink, welches von Zinkstaub durch Absieben befreit war. In dieser Form kann das Metall leicht frei von Oxyd erhalten werden, ist gut zu handhaben, bietet eine grosse Oberfläche dar und stellt dem Abfiltriren aus der Benzollösung keine Schwierigkeiten entgegen. An Stelle der Bromverbindung wurde stets Triphenylchlormethan, dessen Bereitung in der vorangehenden Mittheilung beschrieben ist, benutzt.

Eine erfolgreiche Darstellung des ungesättigten Kohlenwasserstoffs erfordert die absolute Abwesenheit von Sauerstoff in den Apparaten.

Korke müssen vermieden werden und selbst Gummistopfen werden, der Einwirkung der Benzoldämpfe ausgesetzt, nach einiger Zeit porös. Ich habe mir deshalb für die Zwecke dieser Arbeit einen Apparat construirt, mit Hülfe dessen die Reaction, falls nöthig, mehrere Wochen und Monate hindurch ausgeführt werden kann. Zink, Benzol und Triphenylchlormethan werden zunächst die gewünschte Zeit lang bei gewöhnlicher Temperatur digerirt, dann wird die Flüssigkeit in einen Destillirkolben filtrirt und das Zink mit neuen Antheilen Benzol nachgewaschen. Die vereinigten Filtrate werden unter vermindertem Druck bei 30° eingedampft; der hierbei zurückbleibende, feste, krystallisirte Rückstand, welcher den ungesättigten Kohlenwasserstoff enthält, kann alsbald auf seine Löslichkeit in verschiedenen Solventien geprüft und in jeder anderen Weise untersucht werden. Der Apparat ist so eingerichtet, dass alle diese Operationen in einer Atmosphäre von trocknem Kohlendioxyd ausgeführt werden können; er enthält nur Glasschliffe und soll in einer späteren Mittheilung beschrieben werden.

I. Die quantitative Abspaltung des Chlors aus dem Triphenyl-chlor-methan mittels Zink

erfolgt schon bei gewöhnlicher Temperatur. Das Chlorzink scheidet sich als dunkelgelber, dicker Syrup ab, indem wahrscheinlich eine Verbindung desselben mit Benzol entsteht, welche den Aluminiumchlorid-Doppelverbindungen ähnlich ist. Dies ist von grossem Vortheil, da hierdurch stets frische, blanke Metalloberflächen für die weitere Einwirkung zur Verfügung stehen. Aus diesem Grunde vollzieht sich, wenn man das Benzol durch Tetrachlorkohlenstoff ersetzt, die Reaction nur äusserst langsam und kommt schliesslich fast ganz zum Stillstand. Bei Anwendung von 20 g Triphenylchlormethan, 100 g Benzol und 25 g Zink vollendet sich die Umsetzung in 5—6 Tagen. Nach Abtrennung der Benzollösung und Waschen des Zinks mit Benzol wurde das Chlorzink in Wasser gelöst und das Chlor in gewohnter Weise bestimmt.

	Triphenyl-chlormethan	Dauer der Einwirkung	Chlor als Chlorzink	Chlor
	g	Tage	gef.	ber.
I	5	12	12.61	12.75
II	20	5	12.25	12.75
III	20	20	12.41	12.75

II. Der ungesättigte Kohlenwasserstoff.

Die klar filtrirte Lösung, welche den ungesättigten Kohlenwasserstoff enthält, wird unter vermindertem Druck bei einer Temperatur

von 30—35° concentrirt, während ein langsamer Strom von Kohlendioxyd eingeleitet wird, um dem Stossen zu begegnen. Sobald alles Benzol abdestillirt ist, lässt man einen starken Gasstrom durch den gelben dicken Syrup gehen und erhöht gleichzeitig die Temperatur auf ungefähr 40°. Beim Abkühlen erstarrt der Rückstand zu einem krystallinischen Kuchen, welcher selbst bei 60° noch nicht schmilzt. Auch nach mehrwöchigem Stehen löst sich die Masse leicht in Benzol wieder auf, unter Hinterlassung geringer Mengen der Sauerstoffverbindung, deren Bildung auf unvermeidliche Undichtigkeiten der Hähne zurückzuführen ist. Der Kohlenwasserstoff ist leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, weniger in Tetrachlorkohlenstoff. Bleibt eine concentrirte Lösung desselben 3 oder 4 Wochen stehen, so scheiden sich einige grosse, durchsichtige Krystalle ab. Als der Versuch gemacht wurde, dieselben zu isoliren und mit Petroläther zu waschen, war schon vor Beendigung der Operation die zur Bildung des unlöslichen Derivates genügende Menge Sauerstoff absorbirt worden, doch hoffe ich noch, im Stande zu sein, den Kohlenwasserstoff selbst in reinem Zustande isoliren zu können.

Der Körper zeigt in höchstem Maasse die Eigenschaften einer ungesättigten Verbindung. Seine Lösung in Benzol oder Schwefelkohlenstoff absorbirt Sauerstoff mit grösster Begierde unter Bildung des unlöslichen Sauerstoffderivates. Auch Chlor, Brom und Jod nimmt der Kohlenwasserstoff mit Leichtigkeit auf, während er sich mit Kohlenmonoxyd [1]) nicht vereinigt.

III. Triphenylmethyl-Peroxyd, $(C_6H_5)_3C.O.O.C(C_6H_5)_3$.

Die krystallinische Verbindung, welche bei der Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs auf den ungesättigten Kohlenwasserstoff entsteht, ist das Peroxyd des Triphenylmethyls. Man stellt dasselbe am besten dar durch Einleiten von Luft oder Sauerstoff in eine Benzollösung des ungesättigten Kohlenwasserstoffs. 20 g der Halogenverbindung liefern ungefähr 12 g des Peroxydes. Mit den von der Formel $(C_6H_5)_3C.O.O.C(C_6H_5)_3$ geforderten Werthen stimmen auch die oben angeführten Analysenzahlen völlig überein.

$C_{38}H_{30}O_2$.

Ber. C 88.03, H 5.79.

Gef. » 87.93, 87.74, 87.77, 88.22, 87.60, » 6.01, 6.16, 6.23, 6.34, 6.09.

Die Verbindung ist durch sehr geringe Löslichkeit charakterisirt. Nur schwierig und nicht ganz ohne Zersetzung wird sie von heissem Benzol und Toluol gelöst; sie ist unlöslich in Aether, Alkohol, Wasser, lässt sich aber aus Chloroform oder, besser, aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiren. 1 g des Peroxydes erfordert ungefähr 150 ccm

[1]) Vergl. Nef, Ann. d. Chem. 270, 267.

heissen Schwefelkohlenstoffs zur Lösung. Durch Anwendung dieses Lösungsmittels habe ich sehr schöne, regelmässige, sechsseitige Krystalle von hohem Brechungsindex erhalten, welche bei 185 — 186° schmolzen.

Das Peroxyd ist völlig luftbeständig, zersetzt sich aber allmählich beim Erhitzen seiner Lösungen. Aus diesem Grunde sind niedrig siedende Solventien für das Umkrystallisiren vorzuziehen.

Darstellung mittels Natriumperoxyd.

Als Triphenylchlormethan mit käuflichem Baryumperoxyd mehrere Tage in Benzol erhitzt wurde, bildeten sich nur kleine Mengen des Triphenylmethylperoxyds, und als die Umsetzung mit einer Probe der gereinigten Substanz wiederholt wurde, trat die Reaction überhaupt nicht ein. Ich nahm deshalb meine Zuflucht zum Natriumperoxyd, mit welchem es mir stets gelang, das Peroxyd zu erhalten. Ich stellte eine 10-procentige Lösung von Natriumsuperoxyd in Eiswasser her, löste 3 — 4 g Triphenylchlormethan in der eben hinreichenden Menge Benzol, vermischte die beiden Lösungen mit einander und leitete so lange einen Strom Kohlendioxyd-freier Luft ein, bis alles Benzol verdampft war. Der Luftstrom erhält die beiden Flüssigkeiten in constanter Bewegung und sorgt dafür, dass immer neue Quantitäten zur Umsetzung gelangen. Die Lösung wird schliesslich filtrirt und der Niederschlag von unverändertem Chlorproduct sowie dem entstandenen Carbinol mittels Aether befreit. Das ungelöst Gebliebene wird mit einer grossen Menge Schwefelkohlenstoff aufgekocht, worauf die filtrirte Flüssigkeit beim Einengen auf ein kleines Volumen die charakteristischen Krystalle des Peroxydes abscheidet. Das Verfahren wurde mehrere Male — theils mit, theils ohne Zusatz von Benzol — wiederholt; die Ausbeute betrug stets 5 — 10 pCt. der berechneten Menge Peroxyd. Der grösste Theil des Chlorids wird bei dieser Reaction in das Carbinol verwandelt, wie es regelmässig geschieht, wenn das Chlorid — besonders in Gegenwart von Alkalien — mit Wasser in Berührung kommt. Das auf diesem Wege gewonnene Peroxyd war identisch mit dem oben beschriebenen, was auch die Analyse bestätigte.

$C_{38}H_{30}O_2$. Ber. C 88.03, H 5.79.
Gef. » 87.55, » 6.00.

Dass die Bildung des Peroxydes wirklich der Gegenwart von Natriumsuperoxyd und nicht etwa einer Oxydation des Chlorides, bezw. Carbinols durch den Luftsauerstoff zu verdanken ist, zeigt der folgende Versuch. In 10 ccm Benzol gelöst, wurden 3 g des Chlorides zu 100 ccm einer 10-procentigen Natronlauge hinzugefügt; dann wurde, genau wie bei der Anwendung von Natriumsuperoxyd, Luft durch den Kolben geleitet. Beim Aufarbeiten des Productes fand sich in demselben keine Spur Triphenylmethylperoxyd.

Molekulargewicht des Superoxyds.

Die Versuche einer genauen Bestimmung des Molekulargewichtes waren nicht so erfolgreich, wie ich es gewünscht hätte. Das Peroxyd ist in den gebräuchlichen organischen Solventien nur sehr wenig löslich; deshalb konnte nur eine geringe Erhöhung des Siedepunktes (etwa um 0.003 – 0.150°) erwartet werden. Es gelang mir auch nicht, ein für die Gefrierpunktsmethode geeignetes, flüssiges oder niedrig schmelzendes Lösungsmittel zu finden. Bei Anwendung der Siedepunktsmethode musste ein so niedrig als möglich siedendes Solvens genommen werden, da das Peroxyd bei höheren Temperaturen Zersetzung erleidet. Zuerst wurde Schwefelkohlenstoff versucht. Da die Löslichkeit des Peroxyds in diesem Mittel nur ungefähr 1 g in 150 ccm beträgt, so durfte als Maximum der Temperaturerhöhung nur etwa 0.040° erwartet werden. Ich habe mir deshalb einen Apparat construirt, welcher dem von Jones[1]) beschriebenen ähnlich ist. Mit Hülfe desselben konnten für eine einzige Bestimmung 100 — 200 g Lösungsmittel verwendet werden. Hierdurch liess sich der Einfluss des absoluten Fehlers, der von den Wägungen, dem Verdampfen des Lösungsmittels u. s. w. herrührt, erheblich reduciren. Der Apparat erwies sich als sehr zuverlässig, denn die Lösungsmittel konnten in ihm 1 Stunde im Sieden erhalten werden, ohne dass die Temperaturschwankungen 0.002° überstiegen. Bei der Probe mit Triphenylmethan ergab der Apparat, als 1.2862 g Substanz und 113 g Lösungsmittel angewendet wurden, das Molekulargewicht 252 (berechnet 244). Die Temperaturerhöhung betrug 0.107°.

Triphenylmethylperoxyd.

I. Lösungsmittel: Schwefelkohlenstoff: K = 2370.

Schwefelkohlenstoff: 121.7 g. — Peroxyd: 0.7300 g. — Erhöhung des Siedepunktes: 0.035°.

Mol.-Gewicht Ber. 518. Gef. 406.

Die Temperatur blieb ungefähr 15 – 20 Minuten constant; darauf begann sie langsam zu steigen, und zwar um ungefähr 0.001° in je 10 Minuten. Der Versuch wurde unterbrochen, als 0.045° erreicht waren. Die Lösung war alsdann gelblich gefärbt, was auf eine geringe Zersetzung des Peroxydes hindeutet.

II. Lösungsmittel: Benzol; K = 2770.

Benzol: 66 g. — Peroxyd: 0.853 g. — Erhöhung des Siedepunktes: 0.09°.

Mol.-Gewicht Ber. 518. Gef. 448.

Die Temperatur blieb ungefähr 10 Minuten constant; hierauf stieg sie langsam an, bis nach 1 Stunde 0.185° erreicht war. Die Flüssigkeit war dann deutlich gelb gefärbt.

---

[1]) Amer. Chem. Journ. 19, 581.

Aethylenbromid wurde ebenfalls versucht, doch siedet dasselbe schon höher und die Zersetzung tritt schneller ein. Die Resultate stimmten im Wesentlichen mit denen überein, die bei Anwendung von Benzol gewonnen wurden.

Der einzige Schluss, welcher mit Sicherheit aus diesen Resultaten zu ziehen ist, wäre der, dass hier eine Substanz mit einem Molekulargewicht von mindestens 400 vorliegt. Die Formel des Peroxyds erfordert 518.

Umwandlung des Peroxyds in Triphenylcarbinol.

Das Peroxyd löst sich in kalter, concentrirter Schwefelsäure unter beträchtlicher Wärmeentwickelung und Bildung einer gelben Lösung, die bald dunkel, schliesslich fast schwarz wird. Die Schwefelsäure bewirkt jedoch keine Explosion der Substanz, wie es bei den meisten organischen Peroxyden der Fall ist. Verdünnt man mit Wasser, so fällt Triphenylcarbinol als dunkler, flockiger Niederschlag aus.

2.85 g des reinen Peroxyds wurden in 25 ccm Schwefelsäure gelöst. Am anderen Tage wurde die Lösung auf Eis gegossen, der Niederschlag abfiltrirt und in Aether aufgenommen. Die dunkle Aetherlösung wurde wiederholt mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt, bis ihre Farbe nur noch hell gelblich war. Hierauf wurde die Aetherlösung getrocknet, auf ein kleines Volumen eingedampft und mit Petroläther vermischt. Es schieden sich bei 159—160° schmelzende, schon fast reine Krystalle von Triphenylcarbinol ab; ihre Menge betrug 1.948 g, d. h. 70 pCt. des angewandten Peroxyds. Die Mutterlauge gab beim Concentriren noch 0.215 g, und weitere 0.050 g liessen sich aus dem dritten Krystallanschuss isoliren, sodass die Gesammtausbeute fast 80 pCt. erreichte. Die fehlenden 20 pCt. waren vermuthlich von dem frei gewordenen Sauerstoff oxydirt oder vielleicht sulfonirt worden, da das Natriumhydroxyd, wie erwähnt, der Aetherlösung färbende Bestandtheile entzog.

0.2940 g Sbst.: 0.9330 g CO_2, 0.1654 g H_2O.

$(C_6H_5)_3C.OH$. Ber. C 87.69, H 6.15.
Gef. » 87.44, » 6.31.

Die Analyse weist also das Vorliegen von Triphenylcarbinol nach; dem zu Folge darf die Reaction durch folgende Gleichung dargestellt werden:

$$\begin{matrix}(C_6H_5)_3C.O\\(C_6H_5)_3C.O\end{matrix} + H_2O = \begin{matrix}(C_6H_5)_3C.OH\\(C_6H_5)_3C.OH\end{matrix} + O.$$

Hexanitrotriphenylmethylperoxyd, $(C_6H_4.NO_2)_3C.O.O.C(C_6H_4.NO_2)_3$.

Brodie[1], Vanino[2] und Nef[3] haben nachgewiesen, dass Superoxyde von Säureradicalen mittels rauchender Salpetersäure nitrirt werden können. Auch das hier beschriebene Superoxyd zeigt diese Reaction, und zwar giebt es leicht ein Hexanitroderivat. Die Ausbeute betrug 1.375 g Nitroverbindung aus 1 g Peroxyd, während die Theorie 1.555 g erfordert. Die Nitroverbindung ist nahezu unlöslich in den gebräuchlichen organischen Solventien; 1 g derselben war in 500 ccm siedendem Eisessig noch nicht völlig löslich. Am besten reinigt man die Substanz, indem man sie in Nitrobenzol bei 120—130° aufnimmt und mittels Petroläther wieder abscheidet. Der Schmelzpunkt liegt bei 210°.

$C_{38}H_{24}O_{14}N_6$. Ber. C 57.87, H 3.05, N 10.65.
Gef. » 57.55, » 3.31, » 11.03, 10.94.

IV. Triphenyl-jod-methan, $(C_6H_5)_3C.J$.

Der ungesättigte Kohlenwasserstoff, welcher bei der Herausnahme des Halogens aus dem Triphenylchlormethan entsteht, verbindet sich nicht nur mit Sauerstoff, sondern auch mit Chlor, Brom und Jod. Die Reaction mit Chlor und Brom besteht indessen nicht nur in einer Addition; der Kohlenwasserstoff ist so reactionsfähig, dass selbst bei —10° gleichzeitig Addition und Substitution stattfindet. Wird der völlig von Benzol befreite Kohlenwasserstoff in Tetrachlorkohlenstoff gelöst, so entwickeln sich bei Zugabe der Halogene stets kleine Mengen von Chlor- und Bromwasserstoff. Triphenyl-Chlor- und -Brom-Methan finden sich unter den Reactionsproducten, doch ist es nicht leicht, sie von den nebenher entstandenen Substitutionsproducten zu trennen. Die Reaction wird noch weiter verfolgt werden.

Jod wird von dem Kohlenwasserstoff ebenso leicht absorbirt wie die beiden anderen Halogene. Wird die Schwefelkohlenstofflösung des Triphenylmethyls mit einer Lösung von Jod im gleichen Solvens bei 0° behandelt, so wird Letztere sofort entfärbt. Die Endreaction ist völlig scharf. In einem Fall wurden, als mit dem Product aus 20 g Triphenylchlormethan gearbeitet wurde, 6 g Jod absorbirt, die 12 g Triphenylmethyl äquivalent sind; ein anderes Mal, als 25 g der Chlorverbindung angewendet wurden, betrug der Jodverbrauch 8 g. Die Isolirung der sehr unbeständigen Jodverbindung erfordert beträchtliche Vorsicht. Am besten ist es, in einer Atmosphäre von trocknem Kohlendioxyd zu arbeiten, doch vermag ich noch nicht zu sagen, ob

[1] Ann. d. Chem., Suppl. III, 209.
[2] Diese Berichte 30, 2004; 33, 1045.
[3] Ann. d. Chem. 298, 287.

der Sauerstoff oder die Feuchtigkeit der Luft die neue Substanz am meisten angreifen; wahrscheinlich ist es die Letztere. Die Lösung der Jodverbindung wurde filtrirt, um eine geringe Menge Peroxyd und eines Perjodides[1]) zu entfernen, das klare Filtrat mit Petroläther vermischt und in Eis gekühlt. Nachdem sich einige Krystalle abgeschieden hatten, wurde die Flüssigkeit in ein anderes Gefäss übergefüllt und von Neuem abgekühlt, wobei eine grössere Menge Substanz auskrystallisirte. Dieser letzte Anschuss wurde durch Lösen in Schwefelkohlenstoff und Fällen mit Petroläther umkrystallisirt. Die Krystalle wurden mehrmals mit Petroläther gewaschen und im Vacuum getrocknet.

Das Jod wurde bestimmt durch Behandeln einer abgewogenen und in Alkohol gelösten Substanzprobe mit Ammoniak und Zinkstaub. Die heisse, alkoholische Flüssigkeit wurde filtrirt und der Rückstand gut mit heissem Alkohol sowie mit Wasser ausgewaschen. Die alkoholischen Waschflüssigkeiten wurden besonders aufgefangen, verdampft und der Rückstand mit Wasser erschöpft. Das ungelöst Gebliebene wurde mit Aether gereinigt und als Triphenylcarbinol erkannt. Wahrscheinlich in Folge der Anwesenheit von Triphenylmethan schmolz das Product zunächst bei 153°, aber nach zweimaligem Umlösen aus Alkohol hob sich der Schmelzpunkt auf 157—159°. Die Ausbeute betrug 0.383 g, während die berechnete Menge aus 0.602 g Triphenyljodmethan 0.422 g ist. Die Waschwässer wurden vereinigt und in ihnen das Jod in der üblichen Weise bestimmt.

0.6020 g Sbst.: 0.3704 g AgJ.

$(C_6H_5)_3C.J$. Ber. J 34.29. Gef. J 33.23.

Das Jodid färbt sich sehr leicht dunkel und verliert Jod. Es ist sehr instabil und schmilzt annähernd bei 135° unter Zersetzung. Wasser, besonders in Gegenwart von Alkalien, wandelt es in Triphenylcarbinol um, eine Reaction, welche dem Verhalten der analogen Chlor- und Brom-Derivate entspricht. Alkohol jedoch verhält sich in diesem Fall abweichend. Kocht man das Jodid mit demselben, so werden grosse Quantitäten Jod in Freiheit gesetzt, während durch Reduction Triphenylmethan entsteht. [Beim Triphenyl-Chlor- und -Brom-Methan bildet sich unter diesen Verhältnissen der Triphenylcarbinol-äthyläther. $(C_6H_5)_3C.OC_2H_5$[2]).] Das Triphenylmethan liess sich von kleinen Mengen nicht reducirten Esters durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol trennen; es wurde identificirt durch die charakteristische Form seiner Krystalle, welche Krystall-Benzol enthielten und bei 77° schmolzen; beim Liegen an der Luft verloren die Krystalle das Benzol und schmolzen nunmehr bei 92°.

[1]) Vergl. das Perjodid des Triphenylbrommethans, Journ. Am. chem. Soc. 20, 790.

[2]) Hemilian, diese Berichte 7, 1208.

V. Triphenylmethyl, $(C_6H_5)_3C$.

Die oben mitgetheilten experimentellen Ergebnisse zwingen mich zu der Annahme, dass in dem »ungesättigten Kohlenwasserstoff« das Radical Triphenylmethyl, $(C_6H_5)_3C$, vorliegt. Nur unter dieser Annahme sind die beschriebenen Resultate verständlich und ungezwungen zu erklären. Die Wirkung des Zinks auf das Triphenylchlormethan besteht demgemäss, wie es mir scheint, lediglich in der Entziehung des Halogens, wobei das freie Radical hinterbleibt:

$$2\,(C_6H_5)_3C.Cl + Zn = 2\,(C_6H_5)_3C + ZnCl_2.$$

Das so entstandene Radical ist anscheinend stabil, denn es kann sowohl in Lösung als auch in trocknem, krystallisirtem Zustand wochenlang aufbewahrt werden. Es verbindet sich nicht mit einem zweiten seiner Art (d. h. polymerisirt sich nicht) und stellt so eine auffällige Ausnahme von allen ähnlichen Radicalen dar. Man könnte vielleicht einwenden, dass es sich zu Hexaphenyläthan, $(C_6H_5)_3C.C(C_6H_5)_3$, polymerisirt, und dass dieser Kohlenwasserstoff so instabil wäre, dass schon der Sauerstoff der Luft im Stande ist, ihn aus einander zu brechen. Eine derartige Annahme erscheint mir jedoch weniger haltbar zu sein, als diejenige der Existenz eines freien Radicals. Hexaphenyläthan müsste, gemäss Allem, was wir zur Zeit vom Wesen der Valenz wissen, eine gesättigte Verbindung sein; doch der in Rede stehende Kohlenwasserstoff ist sicherlich ein ungesättigter. Wir kennen bis jetzt keine bessere Probe darauf, ob ein Kohlenwasserstoff gesättigt ist oder nicht, als seine Aufnahmefähigkeit für Halogene. Vielleicht würden Chlor und Brom, wenn Hexaphenyläthan vorläge, diesen Kohlenwasserstoff angreifen und zersetzen, aber sicherlich würde eine verdünnte Jodlösung bei 0° dies kaum zu thun vermögen. Ich glaube überdies, dass Hexaphenyläthan, sobald es erst einmal dargestellt wäre, sich als ein ganz beständiger Körper erweisen würde. Man darf dies mit Recht aus verschiedenen analogen Reactionen schliessen, bei welchen ein viertes schweres Radical mit Erfolg in das Methan eingeführt wurde, wie es z. B. der Fall ist beim Triphenyl-thiophyl-methan, $(C_6H_5)_3C.C_4H_3S$ [1]). Tetraphenylmethan, $(C_6H_5)_4C$ [2]), der Triphenylessigsäure, $(C_6H_5)_3C.COOH$ [3]) u. s. w. Es wäre dies eine Erscheinung, wie sie in V. Meyer's Esterificirungsgesetz der diorthosubstituirten, aromatischen Säuren zum Ausdruck kommt. Es ist zwar sehr schwierig, ein Alkyl in die Carboxylgruppe derartiger Säuren mit Hülfe der gewöhnlichen Esterificirungsmethoden

---

[1]) Weisse, diese Berichte 28, 1538.

[2]) Gomberg, diese Berichte 30, 2043.

[3]) E. und O. Fischer, Ann. d. Chem. 194, 260; Heyl und V. Meyer, diese Berichte 28, 2782.

einzuführen, ist dies aber einmal gelungen, so ist es auch ebenso schwer, das Alkyl wieder zu entfernen.

Nimmt man einmal die Existenz des freien Triphenylmethyls an, so werden alle Reactionen des ungesättigten Körpers sofort verständlich. Sauerstoff lagert sich bei der Bildung des Peroxydes als ganzes Molekül an:

$$\begin{matrix}(C_6H_5)_2C \\ (C_6H_5)_3C\end{matrix} + \begin{matrix}O \\ \ddot{O}\end{matrix} = \begin{matrix}(C_6H_5)_2C.O \\ (C_6H_5)_3C.\dot{O}\end{matrix}$$

Diese Anlagerung eines Moleküls Sauerstoff steht ganz in Uebereinstimmung mit den neueren Untersuchungen von M. Traube, van't Hoff, Engler, Manchot, Bach, Baeyer und Villiger, sowie Nef; sie ist ferner eine vortreffliche Illustration zu Engler's Theorie[1]), dass die »Autoxydation« in erster Linie in der Bildung von Superoxyden besteht.

Die Einwirkung der Halogene auf den ungesättigten Körper ist ebenfalls primär eine Additionsreaction; so giebt z. B. das Jod Triphenyljodmethan:

$$\begin{matrix}(C_6H_5)_2C \\ (C_6H_5)_3C\end{matrix} + \begin{matrix}J \\ \dot{J}\end{matrix} = \begin{matrix}(C_6H_5)_2C.J \\ (C_6H_5)_3C.J\end{matrix}$$

Dass der ungesättigte Kohlenwasserstoff nicht das Resultat irgend einer complicirten Reaction zwischen Triphenylchlormethan, Benzol und im Verlauf des Versuchs entstandenem Chlorzink ist, liess sich wie folgt zeigen: 5 g der Halogenverbindung, gelöst in 100 ccm Schwefelkohlenstoff, wurden mit 100 g metallischem Quecksilber zwei Tage behandelt. Als die klar filtrirte Lösung der Luft ausgesetzt wurde, lieferte sie 3.8 g Triphenylmethylperoxyd. 5 g Triphenylchlormethan, der 4-tägigen Einwirkung von Zink und Benzol ausgesetzt, gaben 3.1 g Peroxyd.

Die Existenz des Triphenylmethyls erfordert naturgemäss — wenigstens in diesem besonderen Fall — die Annahme von dreiwerthigem Kohlenstoff. Der Begriff des dreiwerthigen Kohlenstoffs ist hier jedoch ein ganz anderer, wie die von Einigen im Benzol oder selbst im Aethylen angenommene Dreiwerthigkeit des Kohlenstoffs: in den beiden letztgenannten Substanzen sind es immer zwei benachbarte Kohlenstoffatome, die als dreiwerthig auftreten. Der ungesättigte Charakter derartiger Verbindungen ist bisher auch immer durch die Gegenwart einer Doppelbindung erklärt worden. Im Triphenylmethyl ist aber nur ein Kohlenstoffatom vorhanden, das ungesättigt ist. Die Existenz eines derartigen Körpers zeigt, dass, wenn drei Valenzen eines Kohlenstoffatoms durch drei Phenylgruppen

[1]) Diese Berichte 30, 1669; 33, 1090, 1097.

gesättigt sind, es schwierig, vielleicht unmöglich wird, noch als vierte solch' eine complicirte Gruppe einzuführen, wie es der Rest $(C_6H_5)_3C$. ist. Nur Atome oder einfach gebaute Gruppen, wie Chlor, Brom, Jod, Sauerstoff, Hydroxyl u. s. w., vermögen sich mit einem derartigen Kohlenstoffatom zu vereinigen. Ob dies dem negativen Charakter der drei Phenylgruppen oder der Thatsache zuzuschreiben ist, dass diese Gruppen zu viel des Raumes um ein Kohlenstoffatom beanspruchen und so die Einführung einer weiteren complicirten Gruppe unmöglich machen, ist eine Frage ganz anderer Art und bedarf hier keiner Discussion. Es giebt indessen sehr viele andere Reactionen, welche zeigen, dass der Zahl complicirt gebauter Gruppen, welche mit einem und demselben Kohlenstoffatom auf gewöhnlichem Wege verbunden werden können, eine Grenze gesetzt ist. Einige dieser Reactionen will ich hier anführen: Hemilian[1]), Friedel und Crafts[2]), E. und O. Fischer[3]), Magati[4]), Schwartz[5]), V. Meyer[6]), Weisse[7]), Waga[8]), sowie Meissel[9]), haben versucht, Tetraphenylmethan darzustellen, aber in allen Fällen resultirte nur Triphenylmethan. Selbst die Darstellung der relativ einfacheren Verbindungen $(C_6H_5)_3C.C_2H_5$[10]) und $(C_6H_5)_3C.CH_3$[11]) gelang nicht mit Hülfe von Reactionen, nach welchen die Bildung derselben a priori erwartet werden durfte. Die Abneigung des Kohlenstoffs, mehr als drei complicirte Gruppen aufzunehmen, wird auch sehr deutlich durch die ausgedehnten Untersuchungen von Anschütz[12]) über das Tetraphenyläthan illustrirt. Eine grosse Zahl von Methoden, welche das unsymmetrische Derivat $(C_6H_5)_2C.CH_2.C_6H_5$ hätten liefern sollen, ergab stets das symmetrische $(C_6H_5)_2CH.CH(C_6H_5)_2$. Des Weiteren ist auch das abnorme Verhalten des Tetraphenyläthylens, welches Biltz[13]) beobachtet hat, in demselben Sinne beweisend. Tetraphenyläthylen addirt kein Brom, sondern wird von demselben substituirt, obwohl in dem Körper $(C_6H_5)_2C:C(C_6H_5)_2$ eine doppelte Bindung vorhanden ist. Diese und andere Thatsachen zeigen sehr deutlich, dass, wenn drei Valenzen des Kohlenstoffs durch so complicirt gebaute oder grosse Gruppen wie Phenyl abgesättigt sind, die vierte Valenz für gewöhnlich nur durch Atome oder Reste von einfachem Bau abgesättigt werden kann. Wird nun aus

[1]) Diese Berichte 7, 1209.
[2]) Ann. chim. phys. 1884, I, 497.
[3]) Ann. d. Chem. 194, 254.
[4]) Diese Berichte 12, 1468.
[5]) Diese Berichte 14, 1523.
[6]) Diese Berichte 28, 2792.
[7]) Diese Berichte 28, 1538; 29, 1492.
[8]) Ann. d. Chem. 282, 330.
[9]) Diese Berichte 32, 2422.
[10]) E. und O. Fischer, Ann. d. Chem. 194, 259.
[11]) Biltz, Ann. d. Chem. 296, 253.
[12]) Ann. d. Chem. 235, 203.
[13]) Ann. d. Chem. 296, 231.

dem Triphenylchlormethan das Halogen durch Zink in Benzol oder durch Quecksilber in Schwefelkohlenstoff herausgenommen, so sieht sich die vierte Valenz des Methankohlenstoffs gezwungen, entweder die complicirte Gruppe $(C_6H_5)_3C$ aufzunehmen oder ungesättigt zu bleiben, wodurch das Kohlenstoffatom dreiwerthig erscheint. In diesem Fall tritt anscheinend das Letztere ein.

Zum Schluss möge erwähnt sein, dass die Einwirkung von Metallen auf Triphenylhalogenmethane schon vor mir studirt worden ist. Elbs[1]) liess auf Triphenylbrommethan Natrium, Magnesium und Kupfer einwirken. Anschütz[2]) behandelte ein Gemisch von Triphenylbrommethan und Benzylchlorid mit Natrium. Nef[3]) behandelte Triphenylbrommethan in absolut-ätherischer Lösung mit Natrium, granulirtem Zink und Quecksilber bei 65—150°. Die Reaction verlief unter Abspaltung von Bromwasserstoff, wobei rothe harzige Producte und Triphenylmethan entstanden. Die Einwirkung von Metallen auf Diphenyl- und Monophenyl-Brom-Methan ist ebenfalls studirt worden. Während Diphenyl-dichlormethan hierbei das gesammte Halogen verliert und Tetraphenyläthylen liefert, spalten Verbindungen der Typen $\begin{matrix}R\\R\end{matrix}>C<\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}$ und $\begin{matrix}R\\H\end{matrix}>C<\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}$ Halogenwasserstoff ab. So giebt z. B. Benzylchlorid, wenn es mit Zink[4]) oder dem Zink-Kupfer-Paar[5]) behandelt wird, Polymere und Reductionsproducte des Phenylmethylens. Neuerdings hat Nef[6]) Aluminiumchlorid auf Benzylbromid reagiren lassen, in der Hoffnung, Bromwasserstoff abspalten und so das freie Radical Phenylmethylen, $C_6H_5.CH:$, darstellen zu können. Es gelang ihm auch, die Entstehung des Letzteren als Zwischenproduct wahrscheinlich zu machen, doch erwies sich die Isolirung als unmöglich, weil es einer raschen Polymerisation anheimfiel.

Die Untersuchung wird fortgeführt, und ich bitte, mir dieses Arbeitsgebiet für die nächste Zeit überlassen zu wollen.

Chem. Laborat. der Universität von Michigan. August 1900.

---

[1]) Diese Berichte 17, 700. [2]) Ann. d. Chem. 235, 226.
[3]) Ann. d. Chem. 309, 169. [4]) Zincke, Ann. d. Chem. 159, 368.
[5]) Gladstone und Tribe, Journ. chem. Soc. 45, 154; 47, 448.
[6]) Ann. d. Chem. 298, 248.

517. Br. Pawlewski: Neue Bildungsweise von Kanarin.

(Eingegangen am 10. November.)

Da die bisherigen, sowohl chemischen als auch elektrolytischen Reactionen der Bildung von Kanarin auf der Oxydation von Rhodanwasserstoff beruhen, durfte vorausgesetzt werden, dass dieser Körper auch durch Einwirkung von Perschwefelsäure auf Rhodansalze entstehen werde. Diese Voraussetzung wurde durch den Versuch bestätigt.

Wenn man eine concentrirte Lösung von Rhodanammonium mit Ammoniumpersulfat übergiesst, wird die Reaction nach einiger Zeit so heftig, dass der gesammte Inhalt der Probirröhre herausgeworfen wird, wobei sich die Masse so erwärmt, dass man die Probirröhre in der Hand nicht halten kann. Wenn man jedoch Ammoniumpersulfat portionsweise in eine im Becherglase befindliche Lösung von Rhodanammonium einträgt, verläuft die Reaction ziemlich ruhig; es scheidet sich ein gelber, flockiger Niederschlag ab. Nach kurzer Zeit hört die Reaction auf, und die Niederschlagsmenge vergrössert sich nicht mehr.

Der mit heissem Wasser mehrmals gewaschene Niederschlag erwies sich als Kanarin und zwar als fast chemisch reines, während die nach anderen Methoden dargestellten Präparate gewöhnlich einer mühseligen Reinigung bedürfen.

$C_3HN_3S_2$. Ber. C 20.57, N 24.00, S 54.86.
Gef. » 20.41, » 24.26, » 54.37.

Die Entstehung des Kanarins kann durch folgende Gleichung versinnbildlicht werden:

$$3\,CN.SH + O = C_3N_3S_3H + H_2O,$$

obwohl hier die Ausbeute von der theoretischen weit abweicht.

Wenn man mit Ammoniumpersulfat getränkte Wollfasern in eine Lösung von Rhodanammonium eintaucht und diesen Vorgang mehrmals wiederholt, so kann man sie entsprechend intensiv mit Kanarin färben; augenscheinlich verlieren hierbei die Fasern nichts von ihrer Festigkeit.

Lemberg. Chem.-techn. Laborat. der k. k. techn. Hochschule.

518. Theodor Posner: Zur Kenntniss der Disulfone. V. Die Disulfone des Acetophenons und Benzophenons.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Greifswald.]

(Eingeg. am 7. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Während das Aceton und seine aliphatischen Homologen sich unter Einwirkung trocknen Chlorwasserstoffs leicht mit Mercaptanen condensiren lassen und die Condensationsproducte bei der Oxydation mit kalter Kaliumpermanganatlösung mühelos zu Disulfonen oxydirt werden können, giebt Baumann[1]) an, dass beiden gemischtenaliphatisch-aromatischen und bei den rein aromatischen Ketonen die Condensation zu Mercaptolen nur schwieriger vor sich gehe, die Oxydation zu Disulfonen aber überhaupt nicht ausführbar sei. Baumann[2]) beschreibt das Phenylmercaptol des Benzophenons, aber weder von ihm, noch von Anderen sind bisher Disulfone aus einem aromatischen Keton dargestellt worden. Fromm[3]) hat zwar das Aethyldisulfon des Acetophenons erhalten, jedoch auf einem völlig anderen Wege, nämlich durch Methylirung des Benzylidendiäthylsulfons. Die der Sulfonalbildung von Baumann entsprechende Bildung der Disulfone aus den beiden genannten Ketonen erschien mir nun von folgendem Gesichtspunkte aus von Interesse. In einer kürzlich veröffentlichten Arbeit[4]) machte ich Mittheilung über eine von mir aufgefundene Gesetzmässigkeit in der Bildung von Disulfonen. Danach verliert nämlich eine Ketogruppe unter dem Einfluss einer in α- oder β-Stellung stehenden zweiten Carbonyl-Gruppe die Fähigkeit, Disulfone zu bilden, wenn ausserdem in einer benachbarten Methylgruppe Substitution von Wasserstoff durch Alkyl eintritt, oder wenn die Ketogruppe selbst an Phenyl gebunden ist. Danach bilden zwar z. B. Diacetyl, $CH_3.CO.CO.CH_3$, und Acetylaceton, $CH_3.CO.CH_2.CO.CH_3$, unter Reaction beider Ketogruppen, Dimercaptole bezw. Tetrasulfone, Acetylpropionyl, $CH_3.CH_2.CO.CO.CH_3$, Methylacetylaceton, $CH_3.CO.CH(CH_3).CO.CH_3$, Benzil, $C_6H_5.CO.CO.C_6H_5$, und Benzoylaceton, $C_6H_5.CO.CH_2.CO\,CH_3$, dagegen nur an einer Ketogruppe Mercaptole und Disulfone, während die andere Carbonyl-Gruppe ihre Ketonnatur völlig verloren zu haben scheint. Wenn nun, wie man bisher annahm, Acetophenon und Benzophenon nicht im Stande wären, auf dem gewöhnlichen Wege Mercaptole und Disulfone zu bilden, so würde die aufgefundene Regel zu modificiren sein, indem dann auch ohne die Nähe einer zweiten Ketogruppe nur die Nachbarschaft eines oder zweier Phenylreste der Carbonyl-Gruppe die

[1]) Diese Berichte 19, 2803.
[2]) Diese Berichte 18, 888.
[3]) Ann. d. Chem. 252, 135 ff.
[4]) Posner, diese Berichte 33, 2983.

Fähigkeit nehmen würde, Disulfone zu bilden. Wie die vorliegende Arbeit zeigt, ist dies jedoch nicht der Fall, sondern Acetophenon und Benzophenon bilden, entgegen der früheren Angabe, auf dem gewöhnlichen Wege glatt die entsprechenden Disulfone, sofern man nur bei der Oxydation kühlt. Unterlässt man die Kühlung, so erhält man besonders beim Benzophenon nur dieses selbst oder dessen Zersetzungsproducte zurück.

Das Aethyldisulfon des Acetophenons, das, wie oben erwähnt, schon von Fromm auf einem anderen Wege erhalten worden ist, hat nicht, wie dieser Autor angiebt, den Schmp. 100—101°, sondern den höheren, 119—120°. Die Angabe des niedrigeren Schmelzpunkts erklärt sich daraus, dass der nach der Fromm'schen Methode dargestellten Substanz hartnäckig eine Verunreinigung, wahrscheinlich unverändertes Benzylidendiäthylsulfon, anhaftet, von der es schwierig zu befreien ist. Nach häufig wiederholtem Umkrystallisiren schmilzt jedoch auch das Fromm'sche Product bei der angegebenen höheren Temperatur.

Mit der Fortführung dieser Arbeit bin ich zur Zeit noch beschäftigt, und zwar soll besonders die Sulfonalbildung solcher aromatischer oder gemischter Ketone studirt werden, bei denen Substituenten in den aromatischen Kern eingetreten sind.

Experimenteller Theil.

Acetophenon. Vermischt man 12 g Acetophenon mit der etwa gleichen Menge Eisessig, versetzt mit 13 g Aethylmercaptan und sättigt mit trocknem Chlorwasserstoff, so tritt schon in der Kälte, entgegen früheren Angaben, ganz leicht Condensation ein, die sich durch Trennung der Flüssigkeit in zwei Schichten zu erkennen giebt. Das abgeschiedene Oel:

1.1.1.-Phenyl-dithioäthyl-äthan (Acetophenonmercaptol),

$$CH_3.C(SC_2H_5)_2.C_6H_5,$$

wird mit Wasser gewaschen und mit überschüssiger, kalter, wässriger Kaliumpermanganatlösung und verdünnter Schwefelsäure unter Kühlung oxydirt. Beim Entfärben mit schwefliger Säure erhält man eine feste Ausscheidung, die sich aus Alkohol umkrystallisiren lässt. Sie ist, wie die Analysen zeigen, das erwartete

1.1.1.-Phenyl-diäthylsulfon-äthan (Acetophenondisulfon),

$$CH_3.C(SO_2C_2H_5)_2.C_6H_5.$$

Dasselbe krystallisirt in flächenreichen, wasserklaren, stark glasglänzenden, wahrscheinlich monoklinen Krystallen vom Schmp. 119—120°[1]).

[1]) Sämmtliche Schmelzpunktsangaben sind corrigirt.

0.2782 g Sbst.: 0.5035 g CO_2, 0.1440 g H_2O. — 0.1900 g Sbst.: 0.3130 g $BaSO_4$.

$C_{12}H_{18}S_2O_4$. Ber. C 49.6, H 6.2, S 22.1.
Gef. » 49.3, » 5.8, » 22.6.

Wie schon erwähnt, ist eine Substanz, der nothwendigerweise die gleiche Formel zukommen musste, schon von **Fromm** durch Methylirung von Benzylidendiäthylsulfon erhalten worden.

$$C_6H_5.CH(SO_2C_2H_5)_2 + Na.OC_2H_5 + CH_3J = C_6H_5.C(SO_2C_2H_5)_2.CH_3 + NaJ + C_2H_5.OH.$$

Da **Fromm** den Schmelzpunkt seiner Substanz zu 100 — 101° angiebt, nach beiden Methoden aber unbedingt die gleiche Verbindung entstehen musste, so wurden die **Fromm**'schen Versuche wiederholt. 10 g Benzaldehyd wurden in gewöhnlicher Weise mit 13 g Mercaptan condensirt und das erhaltene Product oxydirt. Das erhaltene Benzylidendiäthylsulfon zeigte, genau wie **Fromm** angiebt, den Schmp. 133 —134°. Es wurde nach der Vorschrift eine Stunde lang mit Jodmethyl und Natriumäthylat in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler gekocht und so thatsächlich ein Product vom Schmp. 100—101° erhalten. Dies Product erwies sich jedoch als noch nicht einheitlich. Reibt man es nämlich mit verdünnter Natronlauge an, so fällt aus Letzterer beim Ansäuern ein Product vom Schmp. 133—134°, d. h. unverändertes Benzylidendiäthylsulfon, aus. Der in Natronlauge unlösliche Rückstand zeigt nun den Schmp. 105—107°, der bei einmaligem Umkrystallisiren anscheinend nicht mehr stieg. Da die Möglichkeit einer Polymerie nicht ganz ausgeschlossen war, wurden von beiden zu vergleichenden Körpern Molekulargewichtsbestimmungen nach der **Landsberger**'schen Methode in siedendem Methylalkohol (C = 11.7) ausgeführt.

Dieselbe ergab:

Fromm'sche Substanz: 0.3058 g Sbst. in 12.84 g Methylalkohol = 0.1° Siedepunktserhöhung. Molekulargewicht 279. (Ber. für $C_{12}H_{18}S_2O_4$ 290.)

Posner'sche Substanz: 0.3122 g Sbst. in 11.7 g Methylalkohol: 0.1° Siedepunktserhöhung. Molekulargewicht 298.

Darnach entsprechen die Molekulargrössen beider Verbindungen der einfachen Formel. Um zu entscheiden, ob etwa physikalische Isomerie vorliege, wurden nun beide Substanzen in vier Versuchsreihen mehrfach umkrystallisirt und jede der beiden Substanzen in einer Reihe mit einem gleichen Krystall, in der anderen Reihe mit einem Krystall der anderen Substanz angeregt. Eine Isomerie der gedachten Art ergab sich nicht, doch zeigte sich, dass der Schmelzpunkt der **Fromm**'schen Substanz beim Umkrystallisiren sehr langsam stieg und zwar gleichgültig mit welcher Substanz die Krystalli-

sation angeregt worden war, sodass wohl nur die Gegenwart eines schwer zu entfernenden Fremdkörpers die Ursache des niedrigen Schmelzpunktes war. Durch 9-maliges Umkrystallisiren gelang es schliesslich den Schmelzpunkt bis auf 119—121° zu erhöhen, während die andere Substanz diesen Schmelzpunkt auch bei mehrfacher Umkrystallisation unverändert beibehielt.

Benzophenon. Löst man 17 g Benzophenon in 50 ccm Eisessig, versetzt mit 13 g Mercaptan und sättigt mit Chlorwasserstoffgas, so findet keine Condensation statt; fügt man jedoch zu dieser Flüssigkeit etwa 10 g Chlorzink und lässt über Nacht stehen, so zeigt sich am nächsten Morgen deutliche Trennung in zwei Schichten und damit die Beendigung der Reaction. Das erhaltene Product wird in Wasser gegossen und das ausgeschiedene Oel, offenbar

Diphenyl-dithioäthyl-methan (Benzophenonmercaptol),
$C_6H_5.C(SC_2H_5)_2.C_6H_5$,

zur Reinigung mit Wasser ausgeschüttelt. Oxydirt man dasselbe unter Kühlung mit Kaliumpermanganat (eventuell mehrmals), so erhält man ein Product, das schnell erstarrt. Dasselbe ist ein Gemisch des neuen Disulfons mit zurückgebildetem Benzophenon. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren, Lösen in ziemlich viel heissem Alkohol und starker Kühlung in Eis erhält man reines

Diphenyl-diäthylsulfon-methan (Benzophenondisulfon),
$C_6H_5.C(SO_2C_2H_5)_2.C_6H_5$.

Dasselbe bildet grosse prismatische oder kleine körnige Krystalle vom Schmp. 136—137°, die ziemlich wenig löslich in Alkohol und unlöslich in Wasser sind.

0.1857 g Sbst.: 0.3997 g CO_2, 0.0908 g H_2O. — 0.1350 g Sbst.: 0.2826 g CO_2, 0.0812 g H_2O. — 0.1694 g Sbst.: 0.2135 g $BaSO_4$.

$C_{17}H_{20}S_2O_4$. Ber. C 57.9, H 5.7, S 18.2.
Gef. » 58.7, 57.1, » 5.4, 6.7, » 17.8.

Sowohl Acetophenon als auch Benzophenon geben demnach auf dem gewöhnlichen Wege leicht das entsprechende Disulfon.

519. Louis Henry: Ueber die Bildung von Aminoalkoholen.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegang. am 9. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Stelzner.)

Bei der Fortsetzung meiner Studien über die Nitril- und Nitro-Alkohole habe ich in meinem Laboratorium verschiedene Verbindungen dieser Art der Reduction unterwerfen lassen. Man erkennt sofort, dass bei diesen Reactionen Amino-Alkohole entstehen müssen:

$$-C:N \;\rightarrow\; -CH_2.NH_2$$

$$-\overset{|}{C}.NO_2 \;\rightarrow\; -\overset{|}{C}.NH_2$$

Die Veröffentlichung der interessanten Arbeit von Ed. Strauss über die Reduction der Nitrosoketone (Heft 16 dieser »Berichte«, S. 2829), veranlasst mich, von dem gegenwärtigen Stand meiner Untersuchungen Mittheilung zu machen.

A. Reduction von Nitro-Alkoholen.

Diese Reaction wurde mit Hülfe von Zinn und Salzsäure ausgeführt.

Die beiden nitrirten Alkohole, das Nitroäthanol, $HO.CH_2.CH_2.NO_2$, und Nitropropanol, $HO.CH_2.CH_2.CH_2.NO_2$, welche durch Umsetzung der entsprechenden Jodhydrine, $HO.CH_2.CH_2.J$ und $HO.CH_2.CH_2.CH_2.J$, mit Silbernitrit entstehen, liessen sich ohne erhebliche Schwierigkeiten gewinnen.

Der Erstere lieferte das Aethanolamin, $HO.CH_2.CH_2.NH_2$, vom Sdp. 171°, welches sich identisch erwies mit der von Knorr aus Aethylenoxyd und Ammoniak dargestellten Substanz; der Letztere gab das *b-primäre* Propanolamin-1.3, $HO.CH_2.CH_2.CH_2.NH_2$. Siedepunkt (F. i. D.) 187 - 188° unter 756 mm Druck. Dichte 1.021 bei 12°.

C_3H_9ON. Ber. N 18.66. Gef. N 18.69, 18.80.

Von denjenigen nitrirten Alkoholen, welche durch Condensation von Aldehyden mit Nitroparaffinen erhältlich sind, wurden zwei reducirt.

1. Das Nitroisopropanol, $NO_2.CH_2.CH(CH_3).OH$, vom Sdp. 201° unter gewöhnlichem Druck, lieferte Hrn. Peeters, einem meiner Schüler, wie ich schon mitgetheilt habe[1]), das Isopropanol-

[1]) Bull. Acad. roy. Belgique [3] 38, 584: Centralbl. 1900, II, 1008.

amin, $NH_2.CH_2.CH(CH_3).OH$. Sdp. 160—161° bei 750 mm Druck; Dichte 0.973 bei 18°[1]).

C_3H_9ON. Ber. N 18.66. Gef. N 18.50.

2. Das *normale bisecundäre* Nitrobutanol, $CH_3.CH(OH).CH(NO_2).CH_3$, vom Sdp. 190—191° unter gewöhnlichem Druck, gab das *bisecundäre* Butanolamin, $CH_3.CH(OH).CH(NH_2).CH_3$. Sdp. 159—160° unter 750 mm Druck. Dichte 0.9423 bei 14°.

$C_4H_{11}ON$. Ber. N 15.73. Gef. N 15.89.

Diese beiden Körper sind identisch mit denen, von welchen in der Arbeit des Hrn. Ed. Strauss die Rede ist.

B. Reduction von Nitril-Alkoholen.

Diese Reaction vollzieht sich am besten nach dem Ladenburgschen Reductionsverfahren mittels Natrium und Alkohol.

Mit dem *normalen* Cyanpropylalkohol, $CN.CH_2.CH_2.CH_2.OH$, habe ich bisher die besten Resultate erzielt. Ich erhielt das *normale biprimäre* 1.4-Butanolamin, $H_2N.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.OH$, welches unter 776 mm Druck bei 206° siedet und bei 12° die Dichte 0.967 besitzt.

$C_4H_{11}ON$. Ber. N 15.73. Gef. N 15.73, 15.77.

Alle diese Producte besitzen die grösste Aehnlichkeit mit einander. Es sind mehr oder weniger dicke Flüssigkeiten von fischigem Geruch. Stark hygroskopisch, lösen sie sich in Wasser unter Erwärmung. Diejenigen von ihnen, welche wenigstens einmal primär sind, erwiesen sich als garnicht, bezw. als äusserst wenig löslich in Aether[2]). Die Lage des Siedepunktes ist von bemerkenswerther Constanz.

Andere nitrirte Alkohole von höherer Kohlenstoffzahl sind zur Zeit in meinem Laboratorium Gegenstand der Untersuchung. Die Abscheidung und Reinigung der Aminoalkohole, wenigstens derjenigen, welche nur eine Alkoholgruppe enthalten, scheint übrigens um so leichter zu sein, desto kohlenstoffreicher sie sind.

Die eben besprochenen Verbindungen bilden zwei Reihen von Aminoalkoholen, welche durch die Differenzen in ihren Eigenschaften und Constanten Interesse beanspruchen dürfen.

---

[1]) Den isomeren Alkohol, $HO.CH_2.CH(CH_3).NH_2$, dessen Gewinnung Interesse besitzen würde, hoffe ich durch Reduction des primären Nitropropanols, $HO.CH_2.CH(CH_3).NO_2$, zu erhalten, welches das Additionsproduct des Methanals mit Nitroäthan ist; doch ist letztere Verbindung leider nur recht schwer zugänglich.

[2]) Das *bisecundäre* Butanolamin, $CH_3.CH(NH_2).CH(OH).CH_3$, ist in Aether löslich, eine Eigenschaft, welche man bei der Isolirung dieser Verbindung und ihrer Analogen mit Vortheil verwerthen kann.

1. Normale Aminoalkohole, $HO.CH_2.[CH_2]_n.CH_2.NH_2$.

	Siedepunkt:	Dichte:
$HO.CH_2.CH_2.NH_2$	171°	1.022 bei 20° (Knorr)
$HO.CH_2.CH_2.CH_2.NH_2$	187—188°	1.020 » 12°
$HO.CH_2.[CH_2]_3.CH_2.NH_2$	206°	0.967 » 12°

2. Methylderivate des Aethanolamins.

	Siedepunkt:	Dichte:
$H_2N.CH_2.CH_2.OH$	171°	1.022 bei 20°
$H_2N.CH_2.CH(OH).CH_3$	160—161°	0.973 » 18°
$CH_3.CH(NH_2).CH(OH).CH_3$	159—160°	0.9423 » 18°

Ich benutze diese Gelegenheit, um auf Folgendes aufmerksam zu machen:

1. Das Nitroäthanol ist von bemerkenswerther Beständigkeit. Die analysirte Probe, die aus dem Jahre 1897 stammte und unter 35 mm Druck bei 119—120° überdestillirt war, ist noch heute ebenso klar und farblos wie am ersten Tage.

2. Das Nitroaceton, $NO_2.CH_2.CO.CH_3$ (Sdp. 152°), dagegen, welches im Jahre 1898 von Hrn. de Battiee, einem meiner Schüler, durch Oxydation des Nitroisopropanols, $NO_2.CH_2.CH(OH).CH_3$, gewonnen wurde, ist zwar flüssig geblieben, hat sich aber gebräunt.

Louvain, 8. November 1900.

520. D. Holde und J. Marcusson: Quantitative Reactionen zur Unterscheidung der Petroleum- und Braunkohlentheer-Peche von den pechartigen Rückständen der Fettdestillation[1]).

(Eingeg. am 2. Nov.; vorgetr. in der Sitzung am 29. Oct. von Hrn. D. Holde.)

Die bei der Destillation der Kerzenfettsäuren (Stearin-, Palmitin- und Oel-Säure), des Wollfetts, des Palmöls u. s. w. im Grossbetriebe verbleibenden Rückstände werden Stearinpech, Wollpech u. s. w. genannt und dienen zur Gewinnung von Heisswalzenschmieren, Kabelisolirstoffen u. s. w. Sie haben schwarzbraune bis tiefschwarze Farbe und sind, je nachdem sie mehr oder weniger stark abdestillirt wurden, weich, zähe oder pechartig hart. Die weicheren und zäheren Producte lassen sich durch den in ihnen immer noch enthaltenen Gehalt an Fettsäuren und Estern bequem von den weichen und harten Pechen der Erdöldestillation, die höchstens minimale Mengen Naphtensäuren

[1]) Einen ausführlichen amtlichen Bericht über diesen Gegenstand haben wir soeben in den »Mittheilungen aus den Kgl. technischen Versuchsanstalten« publicirt. Auf eine vorläufige Mittheilung von D. Holde über diesen Gegenstand (Chemische Revue über die Fett- und Harz-Industrie 1900, 2) sei hier auch verwiesen.

oder anderer organischer Säuren enthalten, unterscheiden. Im Uebrigen enthalten sie die bei der Destillation der Fettstoffe sich immer bildenden, hochsiedenden Kohlenwasserstoffe neben asphaltartigen, sauerstoffhaltigen Körpern in angereicherter Menge. Nach den uns vorliegenden Proben scheinen ausschliesslich diese weicheren Fettpeche aus den deutschen Kerzenfabriken u. s. w. hervorzugehen. Wollpech konnten wir nur von ausländischen Firmen, z. B. J. A. Holden, Croix, erhalten. Seltener und anscheinend nur aus dem Ausland stammend, kommen die im Grossbetrieb stark abdestillirten, pechartig harten Rückstände der Destillation vor, sie resultiren aus solchen Verarbeitungen, bei denen die Beschaffenheit der Destillirgefässe und sonstige fabricatorische Gesichtspunkte die thunlichst vollständige Abtreibung aller Fett- und Fettsäure-Reste aus den Rückständen zweckdienlich erscheinen lassen. Wegen ihres minimalen Gehaltes an Fettsäuren und Estern sind sie nach den bisher bekannten Methoden nicht sicher von den Erdölrückständen zu unterscheiden. Beim Destilliren geben sie, wie der Eine von uns schon früher zeigte, ein Gemisch von festen und flüssigen Kohlenwasserstoffen, die Fettsäuren nur in äusserst geringer Menge enthaltend[1].

Aus den Destillaten dieser Peche wurden reichliche Mengen schneeweisses Kerzenparaffin (14—17 pCt.) nach dem Alkoholätherverfahren von Engler-Holde abgeschieden. Die von Hrn. M. Stange ausgeführten Elementaranalysen einzelner solcher Destillate zeigt nachstehende Uebersicht, aus welcher der reine Kohlenwasserstoffcharakter der Paraffine und der zum grossen Theil ungesättigte Charakter der flüssigen Kohlenwasserstoffe der Destillate hervorgeht.

Tabelle I.

Elementaranalysen von Destillatbestandtheilen aus Fettpechen.

	pCt. C	pCt. H	pCt. C + H
Paraffin aus dem Destillat eines harten Wollpechs	85,02	14,3	99,22
Paraffin aus dem Destillat eines Gemisches harter Fettpeche	85,37	14,84	100,21
	84,51	14,93	99,44
Flüssiges, von Fettsäuren und festem Paraffin befreites Destillat aus hartem Wollpech	85,89	13,07	98,96

Die specifischen Gewichte der über freier Flamme abgetriebenen Destillate der Fettpeche liegen entsprechend ihrem chemischen Charakter weit unter 1, wie bei den in gleicher Weise erhaltenen Destillaten von Erdöl- und Braunkohlentheer-Pechen, sie bieten demnach auch ein bequemes Unterscheidungsmittel dieser Peche von den Stein-

[1] S. a. Donath's Versuche mit fettreichem Pech, Chemiker-Ztg. 1893, 1788.

kohlenpechen, die nur Destillate von aromatischem Charakter und specifischem Gewicht über 1.0 geben.

Wie wir im Nachfolgenden zeigen werden, gelang es uns schliesslich auch, eine bis zu einem gewissen Grade brauchbare Unterscheidungsmethode für die harten Fett- und Erdöl- oder Braunkohlentheer-Peche auszuarbeiten.

Es zeigte sich nämlich, dass die in bestimmter Weise bereiteten, alkoholisch-ätherischen Extracte der harten Fettpeche trotz der geringfügigen, in den harten Pechen enthaltenen Fettsäure- und Ester-Mengen diese beiden Körpergruppen derartig angereichert enthalten, dass die in den Extracten bestimmten und auf diese berechneten Säure- und Ester-Zahlen ganz erheblich höher ausfielen, als die entsprechend gewonnenen Zahlen der Extracte von Erdölrückständen[1]). In diesen Zahlen ist mithin ein gutes Kriterium für beide Sorten von Fetten gegeben.

Tabelle 2.

Säure-ester- und Verseifungs-Zahlen von Erdölrückständen und harten Fettpechen, sowie von Extracten dieser Peche.

	Ursprüngliches Pech.		Alkoholäther-Extract.	
	Harte Fettpeche.	Erdölrückstände.	Harte Fettpeche.	Erdölrückstände.
	0.2	0.1	1.97	0.6
	1.0	0.5	9.3	0.7
Säurezahl . . .	2.4	0.3	8.6	0.9
	2.3	1.2	11.9	3.0
	4.0	—	23.5	—
	2.0	1.2	16.3	5.9
	1.4	1.5	12.8	5.0
Esterzahl . . .	2.9	1.4	9.4	3.4
	4.3	1.4	16.4	3.5
	—	—	—	—
	2.2	1.3	18.2	6.5
	2.4	1.8	22.1	5.7
Verseifungszahl .	4.3	1.7	18.0	4.3
	8.3	2.6	28.5	6.5
	—	1.1	—	—

Die eingeschlagene Versuchsausführung zur Bestimmung der Säure- und Ester-Zahl gestaltete sich wie folgt:

[1]) Säurezahl bezeichnet die auf 1 g Substanz zur Neutralisation der vorhandenen freien Säuren erforderlichen mg Kaliumhydrat, Esterzahl dagegen die zur Verseifung der Ester in 1 g Substanz erforderlichen mg Kaliumhydrat. Verseifungszahl ist die Summe von Säure- und Ester-Zahl. Natürlich ist die erhaltene Esterzahl in denjenigen Fällen, wo beim Kochen mit alkoholischem Kali Nebenreactionen, wie z. B. Oxydationen, stattfinden, keine ganz reine Esterzahl. Für die nachfolgenden praktischen Unterscheidungen ist indessen dieser Umstand ohne Bedeutung.

Etwa 20 g Pech wurden in 80 ccm Aether, event. durch Kochen am Rückflusskühler nach vorherigem Pulvern im Mörser, so weit als möglich gelöst, die Hauptmenge der neutralen, nicht säure- und ester-artigen, schwarzen Bestandtheile wurde dann mit absolutem oder 96-proc. Alkohol gefällt und nach einigem Stehen die Flüssigkeit unter Nachwaschen mit Alkohol-Aether (1:1) filtrirt.

In dem eingedampften und gewogenen Filtrat wurden unter Wiederauflösen in Aether und Hinzufügen von wenig Alkohol die Säure- und Ester-Zahl, Erstere unter Titration mit $^n/_{10}$-alkoholischer Lauge, Letztere nach Eindampfen der Lösung, $^1/_4$-stündigem Kochen mit 25 ccm $^n/_1$-alkoholischer Lauge und 25 ccm Benzol und Rücktitration des überschüssigen Alkalis mit Salzsäure bestimmt. Als Indicator wurde eine alkoholische, 2-proc. Lösung von Alkaliblau 6b von Meister, Lucius & Brüning benutzt, die auf Zusatz von Säureüberschuss die dunklen Lösungen blau, bei Alkaliüberschuss roth färbte. Diese Farbenübergänge sind aber nur beim Schütteln der Lösungen im Glaskolben und Beobachten der an den Wandungen ablaufenden Flüssigkeit, bezw. beim Umgiessen eines Theiles der Lösung in ein Reagensglas und Schütteln scharf zu erkennen.

Zwei weitere Beobachtungen konnten wir mit gutem Erfolg zur Unterscheidung der harten Fettpeche von den Erdöl- und Braunkohlentheer-Pechen verwenden. Von der Thatsache ausgehend, dass die gewöhnlichen weichen Fettpeche beim Destilliren über freier Flamme im Kolben noch grosse Mengen Fettsäuren abgeben, die besonders im ersten Theil der Destillate angereichert sind, hofften wir, auch noch bei den harten Pechen bemerkenswerthe Mengen Fettsäure in den ganz zuerst aufgefangenen Destillaten feststellen zu können. Diese Vermuthung bestätigte sich, wie aus nachstehender Tabelle 3 hervorgeht. Auch mit hoch (gegen 300°) erhitztem Wasserdampf konnten noch stark fettsaure Destillate aus den harten Fettpechen erhalten werden (s. Tabelle 4). Angesichts der bekanntlich minimalen Säuremengen (Säurezahl < 1) der entsprechend gewonnenen Erdöl- und Braunkohlen-Pechdestillate ist auch in dem Säuregehalt des ersten Theils der mit oder ohne Wasserdampf erhaltenen Destillate ein gutes Kriterium der Fettpeche gegenüber den Erdölpechen gegeben.

Tabelle 3.

Säurezahl der Crackdestillate verschiedener Peche.

	Fraction I (etwa $\frac{1}{4}$ des Gesammtdestillats)	Fraction II (etwa $\frac{1}{2}$ des Gesammtdestillats)	Fraction III (etwa $\frac{1}{4}$ des Gesammtdestillats)
Hartes Wollpech	5.2	1.1	0.08
Gemisch harter Fettpeche	5.3	0.95	0.6
Hartes Erdölpech	0.4	0.4	0.3
Braunkohlentheerpech	0.1	0.2	0.4
Braunkohlentheerpech II	0.2	0.6	0.6

Tabelle 4.

Säurezahl der Wasserdampfdestillate von Fettpechen.

	Fraction I	Fraction II	Fraction III
Hartes Pechgemisch	14.6	13.7	13.4
Weiches Wollpech	34.8	37.8	7.0

Beiläufig sei bemerkt, dass alle von uns geprüften Fettpeche Kupferseifen, wenn auch nur in minimalen Mengen, enthielten. Das Kupfer rührt augenscheinlich von den kupfernen, zur Fettdestillation verwendeten Destillationsblasen her. Die Erdöl-Peche waren sämmtlich kupferfrei; bekanntermaassen wird Erdöl nur in schmiedeeisernen oder gusseisernen Blasen destillirt.

Bei Untersuchung der aus den Pechen abgeschiedenen Fettsäuren fanden wir stets erhebliche Mengen von petrolätherunlöslichen und alkohollöslichen, dunklen Fettsäuren, die — nach diesem Verhalten zu urtheilen — Oxysäuren sein dürften. In den durch Erhitzen über freier Flamme erhaltenen Destillaten der harten Wollpeche liessen sich, wie das Verhalten gegen Essigsäureanhydrid und die Elementaranalysen (s. Tab. 1) zeigten, unseren Erwartungen entsprechend keine höheren Alkohole mehr nachweisen.

Die vorstehenden Untersuchungen dürften auch, angesichts der festgestellten grossen Aehnlichkeit der Fett- und Erdöl-Peche und des Kohlenwasserstoffcharakters der Destillate der Fettpeche, einen weiteren kleinen Beitrag zur Theorie der Erdölbildung aus animalischen Fetten darbieten. Hierbei dürfte besonders der Umstand, dass aus den Rückständen der Fettdestillation 14—17 pCt. Hartparaffin gewonnen werden konnten, von Interesse sein. Dass zur Zeit auch die anderen Theorien der Erdölbildung, insbesondere die Mendelejeff'sche Emanationstheorie, zu welcher Moissan's Versuche neue Gesichtspunkte gegeben haben, eine beachtenswerthe Anhängerschaft besitzen, soll bei dieser Gelegenheit nicht verschwiegen werden.

521. R. Stoermer und F. Bartsch: Synthesen des Cumaranons (Ketocumarans) und seiner Homologen aus Phenoxyessigsäuren.

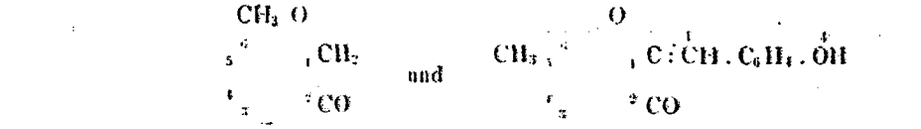
(Eingegangen am 15. November.)

Unter den den Indigoabkömmlingen entsprechenden, sauerstoffhaltigen, cyclischen Verbindungen nimmt neben dem Cumaron neuerdings, besonders wegen seiner Reactionsfähigkeit, das Cumaranon die Aufmerksamkeit in Anspruch, das zuerst von Friedländer und

Neudörfer[1]) und fast gleichzeitig von dem Einen[2]) von uns aufgefunden wurde. Während Friedländer zuerst zu seiner Darstellung den überaus umständlichen Weg über die *o*-Nitrophenylpropiolsäure benutzte, wurde in der citirten Mittheilung ganz kurz die Gewinnung aus Phenoxyessigsäure angedeutet, die sehr viel näher lag und auch ganz gute Ergebnisse geliefert hat, wenn solche auch von Friedländer[3]) in Abrede gestellt werden. Freilich steht diese Methode der später von diesem Autor veröffentlichten[3]), die auch wir gefunden und ausprobirt haben, nach, doch dürfte immerhin die Beschaffung kleinerer Mengen von Cumaranon aus der überaus billigen Phenoxyessigsäure bequemer und die der kernsubstituirten Homologen und Derivate mit wenigen Ausnahmen fast allein nach dieser Methode möglich sein. Aus diesem Grunde möge sie im Nachstehenden beschrieben werden. Dass Cumaranon auch aus dem Chlorid der Phenoxyessigsäure gewinnbar ist, hat der Eine von uns soeben mit Hrn. P. Atenstädt festgestellt. Ueber die Umsetzungen dieses Chlorides wird später berichtet werden.

Durch Phosphorpentachlorid geht das Cumaranon in das Chlorid $C_6H_4\begin{cases}O\\CCl_2\end{cases}CH_2$ über, neben dem wahrscheinlich noch das gechlorte Keton $C_6H_4\begin{cases}O\\CO\end{cases}CHCl$ in geringer Menge sich bildet, das sich durch seinen zu Thränen reizenden Geruch verräth. Dass Ersteres unter gewissen Verhältnissen 2-Chlorcumaron liefern kann, ist vor Kurzem bereits an anderer Stelle[4]) veröffentlicht worden. Die für diese Versuche nothwendigen, nicht unerheblichen Mengen Cumaranon wurden nur aus Phenoxyessigsäure bereitet.

Für die Derivate und Substitutionsproducte des Cumaranons haben wir dieselbe Bezifferungsweise in Anwendung gebracht, die für das Cumaron vorgeschlagen wurde[5]) und auch hier bequem anwendbar ist. Danach würden zu bezeichnen sein:



als 6-Methylcumaranon und als 1-*p*-Oxybenzal-5-Methylcumaranon.

[1]) Diese Berichte **30**, 1077. [2]) Diese Berichte **30**, 1712.
[3]) Diese Berichte **32**, 1867. [4]) Ann. d. Chem. **313**, 87.
[5]) Ann. d. Chem. **312**, 258.

Darstellung des Cumaranons aus Phenoxyessigsäure[1]).

Als wirksamstes wasserentziehendes Mittel eignet sich, wie zahlreiche Versuche ergaben, das Phosphorpentoxyd, das man am besten auf die in Benzol gelöste, absolut wasserfreie Säure wirken lässt. Andere Lösungsmittel sind nicht mit demselben Erfolge zu verwenden.

Je 5 g der vollkommen trocknen und gepulverten Säure werden mit 15 g wasserfreiem Benzol übergossen und dann schnell mit 8 g Phosphorsäureanhydrid versetzt. Die Mischung wird gut durchgeschüttelt und vorsichtig am Rückflusskühler 10 Minuten gekocht, bis die anfangs rosa gefärbte Masse dunkelroth geworden ist. Es ist nicht rathsam, grössere Mengen als höchstens die doppelten der hier angegebenen zu verarbeiten, da die Masse dann zu sehr zusammenbackt und die Ausbeute beträchtlich leidet. Nach dem Erkalten wird rasch mit Wasser versetzt und die Benzolschicht abgehoben. Die gesammelten wässrigen Schichten werden mit Aether erschöpft, der Aetherrückstand mit dem Abdampfrückstand der Benzollösungen vereinigt und sodann der Wasserdampfdestillation unterworfen. Die Verarbeitung von 500 g Säure erfordert bei geschicktem Arbeiten 2½ Tage, wenn sie in Portionen zu je 5 g verwendet wird. Die Behandlung der Cumaranonlösungen mit Wasserdämpfen wird so lange fortgesetzt, bis die Reaction des Ketons gegen Fehling'sche Lösung ausbleibt oder sehr schwach wird. Da das Cumaranon nur sehr langsam flüchtig ist und in der viel Phenoxyessigsäure haltenden Lösung lange zurückgehalten wird, so erfordert das Verfahren auch noch gegen 1½ Tage, selbst wenn man gespannten Dampf anwendet. Aus den wässrigen Destillaten scheidet sich anfangs das Keton schneeweiss und krystallinisch ab, später bleibt es im Wasser gelöst und wird dann zweckmässig ausgesalzen und ausgeäthert. Die Krystalle der ersten Destillate sind meist sofort rein und zeigen dann den Schmp. 101—102° (Friedländer 97°), sie zeigen im ganz reinen Zustande einen sehr angenehmen Hyacinthengeruch und halten sich in diesem Zustande monatelang unverändert, während sie, wenn nicht ganz rein, nach einiger Zeit sich röthen und bräunen. In den Gefässen sublimirt dabei das Keton ähnlich dem Jodcyan in langen, haarfeinen Nadeln.

Die Ausbeuten sind wechselnd und hängen ganz von der Sorgsamkeit des Arbeitenden ab. Es wurden erhalten aus 500 g Säure: 130 g Säure zurück und 24.2 g Cumaranon = 8 pCt., ferner aus 570 g Säure 24.7 g des Ketons = 9 pCt., in anderen Fällen sogar 11.4 pCt. der theoretischen Ausbeute.

[1]) Die hier angegebene Darstellungsweise ist die von dem Einen von uns mit Hrn. Grälert etwas umgestaltete und verbesserte Methode.

$C_8H_6O_2$. Ber. C 71.64, H 4.48
Gef. » 71.32, » 4.35.

Den von Friedländer angegebenen Eigenschaften ist nichts weiter hinzuzufügen, höchstens dass das Keton mit Eisenchlorid nicht reagirt. Auch die Gewinnung des Cumaranons aus Salicyloxyessigsäure können wir in allen Punkten bestätigen.

Das Semicarbazon, am besten aus Alkohol umkrystallisirt, ist gelblich-weiss, krystallinisch, schmilzt bei 231°, und ist in Wasser und kaltem, verdünntem Alkohol fast unlöslich.

$C_9H_9O_2N_3$. Ber. N 21.99. Gef. N 21.83.

Das Oxim, aus heissem, verdünntem Alkohol umkrystallisirt, schmolz bei 159°; löslich in heissem Alkohol und in Aether.

$C_8H_7O_2N$. Ber. N 9.4. Gef. N 9.5.

Bekanntlich condensirt sich Cumaranon äusserst leicht mit Aldehyden, deren Oxysubstitutionsproducte beizenfärbende Farbstoffe sind. Als bestes Condensationsmittel haben auch wir alkoholische Salzsäure gefunden. Die Eigenschaften des Benzalcumaranons sind ganz die von Friedländer[1]) für das Flavon angegebenen; auch wir haben nicht völlig farblose, etwas gelblich gefärbte Krystalle vom Schmp. 105° erhalten. Ein Oxim des Benzalcumaranons herzustellen, ist uns nicht gelungen.

1-*o*-Oxybenzalcumaranon entsteht leicht beim Erhitzen molekularer Mengen von Salicylaldehyd und Cumaranon in alkoholischer Lösung mit concentrirter Salzsäure. Die durch Wasser nach einiger Zeit abgeschiedene Substanz wurde aus heissem, verdünntem Alkohol mehrmals umkrystallisirt und so als fein krystallisirter, schwach gelb gefärbter Körper erhalten, der bei 208° unter Zersetzung schmolz.

$C_{15}H_{10}O_3$. Ber. C 75.6, H 4.2.
Gef. » 75.4, » 3.9.

Die Verbindung löst sich in Alkalien mit intensiv rother Farbe und wird durch Säuren wieder unverändert gelb ausgefällt. Löslich in Aether und heissem Alkohol.

Die Condensation des Cumaranons mit *m*-Oxybenzaldehyd, den wir der Liebenswürdigkeit der Höchster Farbwerke verdanken, ergab kein fassbares Product, vielmehr wurde bei allen Versuchen nur eine braune, zähe, nicht krystallinische Masse erhalten.

Leicht dagegen war nach der angegebenen Methode das 1-*p*-Oxybenzalcumaranon zu erhalten, das einen grünlich-gelben, krystallinischen Körper darstellt und bei 242° unter Zersetzung schmilzt.

$C_{15}H_{10}O_3$. Ber. C 75.6, H 4.2.
Gef. » 75.4, » 4.2.

[1]) Diese Berichte 30, 1082.

Die Monooxybenzalcumaranone sind beizenfärbende Farbstoffe von sehr wenig ausgeprägtem Charakter, die sich, wie Versuche in den Höchster Farbwerken ergaben, nicht zur Verwendung eignen. Die Färbungen sind, je nach der Art der Beize, erbsengelb bis grünlich oder bräunlich, und zwar wird die *p*-Verbindung von Beizen auffallenderweise mit intensiverer Farbe fixirt als die *o*-Verbindung.

Bei der Darstellung des Cumaranons entsteht als Nebenproduct in recht erheblicher Menge ein rothbrauner Farbstoff, der von der zurückgewonnenen Phenoxyessigsäure durch Behandeln mit heissem Wasser, worin diese löslich ist, getrennt werden kann. Er verdankt seine Entstehung vermuthlich einer intermolekularen Condensation zweier Moleküle Cumaranon, obwohl die Analysen dies noch nicht mit Sicherheit ergeben haben, weil wahrscheinlich in demselben noch eine Verunreinigung vorhanden war. Möglicherweise liegt seiner Bildung ein ähnlicher Vorgang zu Grunde, wie der des Indigroths aus Indoxyl und Isatin:

$$C_6H_4{<}\overset{O}{\underset{CO}{>}}CH_2 + CO{<}\overset{CH_2}{\underset{C_6H_4}{>}}O = H_2O$$

$$+ C_6H_4{<}\overset{O}{\underset{CO}{>}}C : C{<}\overset{CH_2}{\underset{C_6H_4}{>}}O.$$

Die Verbindung, die sehr hartnäckig Feuchtigkeit zurückhält, ist löslich in Alkalien mit dunkelrother Farbe wie der Sauerstoffindigo Friedländer's[1]), doch von anderer Farbschattirung als dieser. Die Analyse[2]) ergab Folgendes:

$C_{16}H_{10}O_3$. Ber. C 76.8, H 4.0.
Gef. » 75.5, » 5.1.

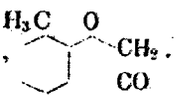
Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Cumaranon lieferte das bei 30 mm Druck bei 115—120° siedende Chlorid

$$C_6H_4{<}\overset{O}{\underset{CCl_2}{>}}CH_2,$$

das bereits vor Kurzem[3]) von dem Einen von uns beschrieben wurde und dessen Analyse hier nachgetragen sei:

$C_8H_6OCl_2$. Ber. Cl 37.6. Gef. Cl 37.3.

Phosphoroxychlorid wirkt lediglich verharzend.

6-Methylcumaranon,  .

Dies Keton wurde in derselben Weise, wie beschrieben, aus der *o*-Kresoxylessigsäure gewonnen und bildet gelblich-weise Krystalle vom Schmp. 102°, die mit Wasserdämpfen, wie Cumaranon, flüchtig

[1]) Diese Berichte 30, 1082.
[2]) Analyse des Hrn. Grälert.
[3]) Ann. d. Chem. 313, 87.

sind und sich leicht in den gebräuchlichen, organischen Lösungsmitteln lösen, auch in heissem Wasser. Mit Fehling'scher Lösung entsteht ein eben solcher, rother Farbstoff wie aus Cumaranon.

$C_9H_8O_2$. Ber. C 72.9, H 5.4.
Gef. » 72.6, » 5.0.

Das Semicarbazon bildet, aus heissem, verdünntem Alkohol krystallisirt, gelbliche Kryställchen vom Schmp. 229°.

$C_{10}H_{11}O_2N_3$. Ber. N 20.4. Gef. N 20.3.

Das Oxim ist gleichfalls gelblich gefärbt; es löst sich in Aether, Benzol und Alkohol und schmilzt bei 148°.

$C_9H_9O_2N$. Ber. N 8.6. Gef. N 8.5.

Das 1-*o*-Oxybenzal-6-Methylcumaranon krystallisirt aus heissem Alkohol in gelben Nadeln, die sich bei 196° zersetzen und zu verflüchtigen beginnen. In Alkalien mit intensiv roter Farbe löslich.

$C_{16}H_{12}O_3$. Ber. C 76.2, H 4.8.
Gef. » 76.0, » 4.7.

1-*p*-Oxybenzal-6-Methylcumaranon bildet gelbe Blättchen, die sich zwischen 210° und 215° zersetzen.

$C_{16}H_{12}O_3$. Gef. C 76.2, H 4.6

5-Methylcumaranon,



Dies Keton, in derselben Weise gewonnen, wie die vorher beschriebenen Verbindungen, ist im Gegensatz zu diesen nur als Oel erhalten worden, das in der Kältemischung dickflüssig wird, ohne zu erstarren. Der Siedepunkt konnte wegen der kleinen, zur Verfügung stehenden Mengen nicht genau ermittelt werden, er liegt bei 15 mm Druck zwischen 106–112°. In den Löslichkeitsverhältnissen gleicht die Verbindung den Isomeren; an der Luft oxydirt sie sich leicht zu einem braunrothen Farbstoff; mit Fehling'scher Lösung sind die Erscheinungen die gleichen wie beim Cumaranon. Mit Wasserdämpfen ist das Keton flüchtig; von Natronlauge wird es bald zersetzt.

$C_9H_8O_2$. Ber. C 72.9, H 5.4.
Gef. » 72.8, » 5.3.

Das Semicarbazon ist gelblich-weiss, leicht löslich in heissem Alkohol, weniger in Aether. Schmp. 208°.

$C_{10}H_{11}O_2N_3$. Ber. N 20.4. Gef. N 20.3.

Das Oxim schmilzt bei 151° und ist gelb.

$C_9H_9O_2N$. Ber. N 8.6. Gef. N 8.5.

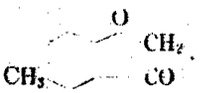
Die in Alkalien mit rother Farbe lösliche *o*-Oxybenzalverbindung ist gelbbraun und zersetzt sich unter theilweisem Schmelzen bei 192°.

$C_{16}H_{12}O_3$. Ber. C 76.2, H 4.8.
Gef. » 75.9, » 4.6.

Das 1-*p*-Oxybenzal-5-Methylcumaranon ist gleichfalls gelblich-braun und zersetzt und verflüchtigt sich bei 212°, fast ohne zu schmelzen. In Alkalien intensiv roth löslich.

$C_{16}H_{12}O_3$. Ber. C 77.9, H 4.8.

4-Methylcumaranon,



Auch dieses Keton ist eine hellgelbe Flüssigkeit, die im Vacuum unzersetzt siedet und in der Kältemischung nicht erstarrt. In seinen Eigenschaften ist es dem 5-Methylcumaranon äusserst ähnlich.

$C_9H_8O_2$. Ber. C 72.9, H 5.4.

Gef. » 72.8, » 5.3.

Das Semicarbazon bildet kleine, gelbliche Krystalle vom Schmp. 181°.

$C_{10}H_{11}O_2N_3$. Ber. N 20.4. Gef. N 20.2.

Das Oxim schmilzt bei 144°.

$C_9H_9O_2N$. Ber. N 8.6. Gef. N 8.4.

Die *o*-Oxybenzalverbindung bildet gelbbraune Nadeln, die bei 210° sich zersetzen und verflüchtigen.

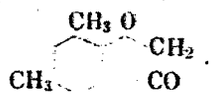
$C_{16}H_{12}O_3$. Ber. C 76.2, H 4.8.

Gef. » 76.3, » 4.7.

Das 1-*p*-Oxybenzal-4-Methylcumaranon ist gelbbraun und krystallisirt; zersetzt sich bei 163°, ohne zu schmelzen.

$C_{16}H_{12}O_3$. Gef. C 75.9, H 4.9.

4.6-Dimethylcumaranon,



Aus der bei 142° schmelzenden *as.-m*-Xylenoxyessigsäure wird in analoger Weise, wie beschrieben, ein öliges Dimethylcumaranon gewonnen, das den niederen Homologen in allen Stücken gleicht, insbesondere im Verhalten gegen Fehling'sche Lösung. Charakterisirt wurde es in Form seines Oxims, das bei 148° schmilzt.

$C_{10}H_{11}O_2N$. Ber. N 7.9. Gef. N 7.7.

Die Synthesen von Cumaranonen aus substituirten Phenoxyessigsäuren, Phenoxypropionsäuren u. s. w. sollen fortgesetzt werden.

Rostock, im November 1900.

522. D. Vorländer und E. Mumme: Ueber Anildiessig-*o*-carbonsäure.

[Mittheilung aus dem Chemischen Institut der Universität Halle a. S.]

(Eingegangen am 9. November.)

Wenn man Phenylglycin-*o*-carbonsäure nach den Angaben von Heumann[1]) aus Anthranilsäure, Chloressigsäure und Soda darstellt, so scheidet sich aus den Mutterlaugen in geringer Menge eine neue Säure aus, die Anildiessig-*o*-carbonsäure oder Diessiganthranilsäure:

$$C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\N.CH_2.COOH\\CH_2.COOH\end{matrix}.$$

Diese Säure kann man in beliebiger Menge herstellen, wenn man 2—3 Mol.-Gew. Chloressigsäure auf 1 Mol.-Gew. Anthranilsäure in neutraler Lösung einwirken lässt, oder wenn man die wässrige Lösung von phenylglycincarbonsaurem Natrium und chloressigsaurem Natrium 2 Stunden kocht. Beim Uebersättigen der Lösung mit Salzsäure fällt die Anildiessigsäure krystallinisch aus und wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt; farblose Tafeln oder Blättchen; Schmp. ca. 212° unter Zersetzung.

$C_{11}H_{11}NO_6$. Ber. C 52.18, H 4.35, N 5.53.
Gef. » 52.17, 52.28, » 4.57, 5.13, » 5.79.

Mit Phenylglycincarbonsäure und ihren Acylderivaten zeigt die Anildiessigcarbonsäure wenig Aehnlichkeit. Sie ist der Leitfähigkeit nach eine sehr starke Säure, die in wässriger Lösung bei Zimmertemperatur nicht als dreibasische Säure titrirt werden kann[2]). Sie reagirt nicht mit salpetriger Säure, und ihre alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Während Phenylglycincarbonsäure schwer esterificirbar ist, lässt Anildiessig-*o*-carbonsäure sich leichter mit Alkohol und concentrirter Schwefelsäure zum neutralen Trimethylester esterificiren; Schmp. 62°.

$C_{11}H_8NO_6(CH_3)_3$. Ber. C 56.96, H 5.76, N 4.75, $(CH_3)_3$ 15.25.
Gef. » 56.99, » 6.08, » 4.89, » 15.40.

Mol.-Gew. Ber. 295. Gef. 288.

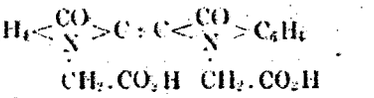
Beim Erhitzen der Säure oder des Esters mit Alkalilauge tritt Condensation zu einem Indoxylderivat ein, welches durch Oxydation in stark salzsaurer Lösung mit Eisenchlorid in einen indigoartigen Farbstoff übergeht. Dieser färbt Wolle in saurem Bad grünblau, ist

---

[1]) Diese Berichte 23, 3432.

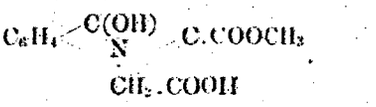
[2]) Sie verhält sich beim Titriren ebenso wie Camphoronsäure und andere mehrbasische Säuren: Bredt, Ann. d. Chem. 292, 79.

aber wegen seiner Zersetzlichkeit werthlos. Wahrscheinlich hat er die folgende Zusammensetzung:



Aendert man die Bedingungen bei der Oxydation des Indoxylderivats, so entstehen verschiedene gefärbte Körper, von denen einer Wolle violet anfärbt.

Durch Condensation mit Natriumalkoholat bildet sich aus dem Trimethylester den Analysen zu Folge ein Methylester der Indoxylestereressigsäure, vielleicht



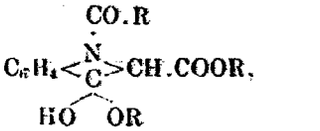
Die schön krystallisirende Verbindung ist mit Kohlendioxyd aus der alkalischen Lösung nicht fällbar und schmilzt bei 163°. Sie wird mit den anderen Derivaten der Anildiessigcarbonsäure in einer späteren Abhandlung eingehend beschrieben werden.

523. D. Vorländer und W. Meusel: Ueber Ester der Acylphenylglycin-*o*-carbonsäuren.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Halle a. S.]

(Eingegangen am 9. November.)

Vorländer und Weissbrenner[1]) haben gefunden, dass Acetylderivate der Phenylglycincarbonsäure, besonders die Dialkylester, mit rauchender Schwefelsäure, mit Alkalilauge oder Natriumalkoholat sehr leicht in Indigo übergehen. Es war nun zu berücksichtigen, dass die Dialkylester der Acetphenylglycincarbonsäure (Schmp. Aethylester 62°, Methylester 81°) oder der Benzoylphenylglycincarbonsäure (Aethylester: ein dickflüssiges Oel) und andere Acylester bereits Indoxylderivate von folgender Form sein könnten:



und dass damit die Indigobildung beim Kochen mit Alkalilauge zu erklären sei.

[1]) Diese Berichte 33, 556; Weissbrenner, Diss. Halle 1900.

Wir haben, um dies zu entscheiden, den Diäthylester der Acetphenylglycincarbonsäure 1. durch Esterificirung der Acetphenylglycincarbonsäure, 2. durch Acetylirung des Esters der Phenylglycincarbonsäure, 3. durch Einwirkung von Jodäthyl auf das Silbersalz der Acetphenylglycincarbonsäure dargestellt und gefunden, dass die verschiedenen Ester vollkommen identisch sind.

Ferner wurden die isomeren Monoäthylester der Acetphenylglycincarbonsäure dargestellt[1]). Derjenige Ester, welchen man durch Halbverseifung des Diäthylesters erhält, schmilzt bei 130—132°, der isomere Ester, welcher sich bei der Halbesterificirung der Säure bildet, bei 86—87°.

$C_{12}H_{13}NO_5$. Ber. C 58.87, H 5.66, N 5.28.
Gef. » 59.19, » 6.25, » 5.65.

Die Monoäthylester gehen beim Kochen mit verdünnter Alkalilauge nicht in Indigo über und haben die normale Constitution als Ester der Acetphenylglycincarbonsäure:

$$C_6H_4\begin{cases}\text{CO CH}_3\\ \text{N.CH}_2\text{.COOH}\\ \text{COOC}_2\text{H}_5\end{cases}$$

aromatischer Monoäthylester
Schmp. 130—132

$$C_6H_4\begin{cases}\text{CO CH}_3\\ \text{N.CH}_2\text{.COOC}_2\text{H}_5\\ \text{COOH}\end{cases},$$

aliphatischer Monoäthylester
Schmp. 86—87°

und nicht als Indoxylderivate.

Schliesslich stellten wir fest, dass man mit Hülfe von concentrirter, etwa 60-procentiger Schwefelsäure Derivate der Acylphenylglycincarbonsäure und Indoxylderivate mit einiger Sicherheit von einander unterscheiden kann, da die Verbindungen der Phenylglycincarbonsäure beim Erhitzen mit Schwefelsäure keine Indigosulfosäure geben.

Die Dialkylester sind nach unserer Untersuchung wahre Ester der Acetphenylglycincarbonsäure

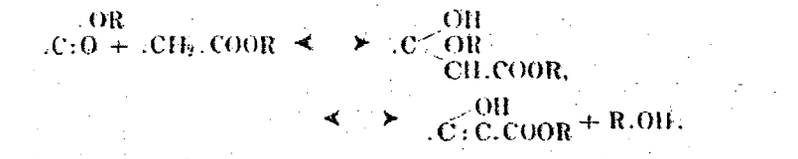
$$C_6H_4\begin{cases}\text{CO CH}_3\\ \text{N.CH}_2\text{.COOR},\\ \text{COOR}\end{cases}$$

und die Indigobildung beruht auf der Condensation dieser Dialkylester zu Indoxylderivaten.

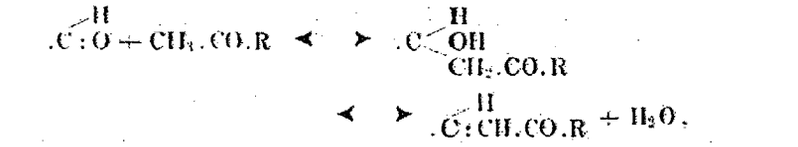
---

[1]) Vgl. Vorländer und von Schilling, diese Berichte **33**, 553. Anschütz und Drugman, diese Berichte **30**, 2649 und 2652.

Die Reaction kann als ein Beispiel dafür gelten, dass COOR und CH_2.COOR ohne Condensationsmittel durch Erhitzen bis auf etwa 200°, sich mit einander verbinden lassen,



und dass diese Condensation durch verdünnte wässrige Alkalilauge ebenso beschleunigt wird wie durch Natriumäthylat[1]. Für die analoge Condensation von Aldehyden mit Ketonen:



hat Claisen[2] bereits vor längerer Zeit nachgewiesen, dass Alkalihydrat und Natriumäthylat gleichwerthige Condensationsmittel sind.

524. D. Vorländer: Ueber die Anlagerung von Ketomethanderivaten an ungesättigte Verbindungen.

(Eingegangen am 9. November.)

Bei meinen Untersuchungen über die Anlagerung von Natriummalonester an α-ungesättigte Ketone[3]) fiel mir auf, dass die Reaction in alkoholischer Lösung oft nicht stattfand, während sie in Gegenwart von Benzol oder Aether leicht eintrat. So vereinigt sich das in Benzol gelöste Pulegon sehr leicht mit Natriummalonester[4]), in absolut-alkoholischer Lösung aber wird unverändertes Pulegon wiedergewonnen.

Die Erklärung für diese Erscheinung fand ich bei dem Versuch, Benzalbisbenzoylessigester mit alkoholischer Lösung von Natriumalkoholat in eine Enolform zu verwandeln[5]). Hierbei erhielt ich zwar ein Product, das mit Eisenchlorid reagirte, jedoch die weitere Untersuchung ergab, dass der Benzalbisbenzoylessigester sich in

[1]) Vergl. in der vorhergehenden Abhandlung die Condensation von Anildiessigcarbonsäure mit Alkalilauge und Natriumalkoholat.

[2]) Diese Berichte 20, 657.

[3]) Ann. d. Chem. 304, 3 u. a.

[4]) Vorländer und Gärtner, ebenda, 21.

[5]) Vergl. F. Wilke, Diss. Halle, 1900.

Benzalmonobenzoylessigester verwandelt hatte, und dass die Eisenchloridreaction vom abgespaltenen Benzoylessigester herrührte:

$$C_6H_5.CH<\begin{matrix}CO.C_6H_5\\CH.COOR\\CH.COOR\\CO.C_6H_5\end{matrix} = C_6H_5.CH=\begin{matrix}C.COOR\\CO.C_6H_5\end{matrix} + \begin{matrix}CO.C_6H_5\\CH_2.COOR\end{matrix}$$

Auch bei der Verseifung des Benzalbisessigesters mit kalter alkoholischer Kalilauge entstand Benzalmonobenzoylessigsäure, bezw. Benzalacetophenon.

Nun wurde eine absolut-alkoholische Lösung von Natriumalkoholat und Pulegonmalonester[1]) erwärmt und nachgewiesen, dass der Ester in alkoholischer Lösung fast vollkommen in Pulegon und Malonester zerfällt[2]), und dass unter diesen Umständen die Versuche zur Zusammenlagerung natürlich misslingen mussten.

Diese Resultate sind in mehrfacher Hinsicht beachtenswerth. Die Reaction der Ketomethanderivate mit den ungesättigten Verbindungen ist umkehrbar: Natriumalkoholat (oder Alkalihydrat) vermittelt ebensowohl die Vereinigung der Summanden wie die Spaltung der Additionsproducte[3]):

Pulegonmalonester ⟷ Pulegon + Malonester

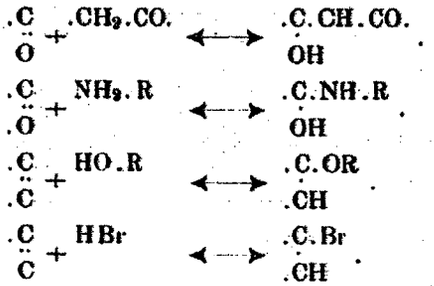
Benzalbisbenzoylessigester ⟷ Benzalmonobenzoylessigester + Benzoylessigester

Benzaldiacetophenon ⟷ Benzalacetophenon + Acetophenon[4]),

$$\begin{matrix}.C\\.C\end{matrix}<\begin{matrix}.CH_2.CO.\\+\end{matrix} \quad \rightleftarrows \quad .C.CH.CO.$$
$$\qquad\qquad\qquad

geht die Spaltung leichter vor sich als in Gegenwart eines alkoholfreien Lösungsmittels[1]).

Die beschriebene Reaction steht nicht vereinzelt da; auch die **Anlagerung von Ketomethanderivaten an das Carbonyl**, die **Aldolcondensation**, die **Acetessigesterbildung** und andere auf Addition beruhende Vorgänge sind **umkehrbar**[2]) und von gleicher Art:



Die **Reaction von Ketomethanderivaten mit Chinonen**[3]) nimmt anfangs wohl einen ähnlichen Verlauf wie mit ungesättigten Ketonen, dann aber weicht sie ab in Folge der »Neigung dihydrirter aromatischer Systeme, in die echt aromatischen überzugehen«[4]).

Die Rückbildung der ungesättigten Ketone, Pulegon, Benzalacetophenon u. A. aus den gesättigteren Additionsproducten durch Einwirkung von alkoholischer Natriumalkoholatlösung erinnert an die Entstehung ungesättigter Verbindungen aus ihren Halogenwasserstoff-Additionsproducten durch Einwirkung alkoholischer Kalilauge. Die einfach mit einander gebundenen Kohlenstoffatome lassen sich mit der grössten Leichtigkeit von einander trennen, wenn ihnen Carbonyle benachbart stehen, wie im Benzalbisbenzoylessigester, Benzaldiacetophenon, überhaupt in den Additionsproducten α-ungesättigter Ketone und Säureester. Die in jüngster Zeit oft beobachteten **Kohlenstoffringspaltungen von Terpenketonen** kann man vielleicht in ähnlicher Weise erklären: der **ungesättigte Zustand** dieser Verbindungen, welcher durch ringförmige Structur, durch Kohlenstoffdoppelbindung, sowie durch Carbonyle in den Formeln zum Ausdruck kommt, veranlasst die Sprengung der Kohlenstoffringe.

[1]) Vergl. auch Ann. d. Chem. 294, 335 und 304, 4.

[2]) Ueber die Spaltung von Acetessigester mit Natriumalkoholat berichtete kürzlich **Dieckmann**, diese Berichte 34, 2681.

[3]) **Liebermann**, diese Berichte 31, 2903; 32, 260 und 916.

[4]) Vergl. **Knorr**, diese Berichte 32, 745.

525. Eug. Bamberger: Ueber die Einwirkung von Diazobenzol auf Phenol und die Synthese des Orthooxyazobenzols.

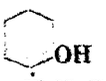
(Eingeg. am 7. Nov.; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Unter gewissen, früher[1]) besprochenen Umständen verwandelt sich Nitrosobenzol in eine orangerothe Säure von der Formel $C_{12}H_{10}N_2O$, welche auf Grund einer analytischen Untersuchung als Orthooxyazobenzol erkannt wurde. Von der Vermuthung ausgehend, dass sich dieser Azofarbstoff wohl auch bei der Combination des Diazobenzols mit Phenol neben dem — wie man weiss — sehr reichlich entstehenden Paraoxyazobenzol bilde, habe ich die altbekannte Kuppelungsreaction[2]) daraufhin untersucht und meine Erwartung bestätigt gefunden. Dass der Orthofarbstoff bisher übersehen wurde, ist dem Umstand zuzuschreiben, dass seine Menge — etwa 1 pCt. des verwendeten Anilins — gegenüber der des Isomeren verschwindend klein ist.

Dass die fragliche Verbindung $C_{12}H_{10}N_2O$, welche sowohl aus Nitrosobenzol und Kali als auch aus Diazobenzol und Phenol entsteht, nichts Anderes als Orthooxyazobenzol darstellt, geht aus der schon früher erwähnten Zerlegbarkeit in Orthoamidophenol und Anilin hervor. Die Stichprobe auf die Richtigkeit dieses analytischen Befundes bildet die im Nachfolgenden mitgetheilte Synthese desselben Körpers aus Nitrosobenzol und Orthoanisidin. Beide vereinigen sich leicht zum Orthomethoxyazobenzol,

$$C_6H_5.NO + H_2N.C_6H_4(OCH_3) = H_2O + C_6H_5.N:N.C_6H_4(OCH_3),$$

und dieses ergiebt als Verseifungsproduct



Orthooxyazobenzol,

identisch mit der aus Nitrosobenzol und Aetzlauge und der aus Diazobenzol und Phenol erhaltenen Säure $C_{12}H_{10}N_2O$.

Auch bei der Wechselwirkung zwischen *p*-Diazotoluol und Phenol wird das als Hauptproduct entstehende, längstbekannte *p*-Tolylazoparaoxyphenyl von sehr geringen Mengen der isomeren Orthoverbindung begleitet. Analoge Beobachtungen wird man zweifelsohne bei vielen anderen »Phenolkuppelungen« machen können, wenn man den

[1]) Diese Berichte 33, 1939.

[2]) Kekulé und Hidegh, diese Berichte 3, 234.

Nebenproducten die genügende Aufmerksamkeit schenkt. In dieser Beziehung sei übrigens auf frühere Publicationen[1]) verwiesen.

Orthooxyazobenzol,  .

Eine aus 50 g Anilin hergestellte Diazoniumlösung fügte man der äquivalenten Menge einer Phenolatlösung hinzu, welche soviel Aetznatron enthielt, dass dieses nach dem Vermischen der Ingredientien noch vorwaltete[2]).

Beim Ansäuern der (nicht erst filtrirten) Flüssigkeit schied sich das Gemisch der beiden Farbstoffe als voluminöser Krystallbrei ab, welcher gründlich mit Wasser gewaschen und darauf so lange einem Dampfstrom ausgesetzt wurde, bis das abtropfende Condensat völlig klar blieb. Unter diesen Umständen verbleibt der Parafarbstoff fast vollständig im Rückstand, während die gesammte Menge der Orthoverbindung überdestillirt. Der Erstere verflüchtigt sich so langsam[3]) mit Wasserdampf, dass der winzige, mit fortgeführte Antheil das Condenswasser zwar gelb färbt, in demselben aber nahezu ganz gelöst bleibt; der erheblich flüchtigere Orthofarbstoff[4]) scheidet sich im Destillat in hell-orangerothen Krystallflocken ab, welche nur abfiltrirt und ausgewaschen zu werden brauchen, um beinahe rein zu sein.

Zur vollständigen Reinigung benütze man das verschiedene Verhalten der Isomeren gegen alkoholisches Kupferacetat: der Orthokörper scheidet sich nach einigem Stehen in Form eines tabaksbraunen, in kaltem Alkohol fast unlöslichen Salzes ab, während der Parakörper unter gleichen Umständen in Lösung bleibt. Die aus dem Dampfdestillat abfiltrirten und mit Wasser gewaschenen Flocken (vom Schmp. 75°) wurden daher in eine heisse, alkoholische Kupferacetatlösung eingetragen; nach mehrstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur war das Orthooxyazobenzol so gut wie quantitativ und in ganz reinem Zustand als Kupfersalz auskrystallisirt[5]). Im Scheidetrichter mit ver-

[1]) Bamberger und Meimberg, diese Berichte 28, 1888, und Bamberger, diese Berichte 28, 848 ff.

[2]) Orthooxyazobenzol entsteht auch neben dem Parakörper, wenn man die Combination in essigsaurer Lösung vornimmt (d. h. wenn man das Diazoniumsalz in die alkoholische, mit überschüssigem Acetat versetzte Phenollösung eingiesst).

[3]) Mit 400 ccm Wasser etwa 0.03 g.

[4]) Ich überzeugte mich bei dieser Gelegenheit, dass auch das (längst bekannte) Phenylazo-*p*-kresol mässig leicht mit Dampf flüchtig ist.

[5]) Die geringen Mengen Parafarbstoff, welche dem Orthokörper vom Schmp. 75° anhaften, bleiben ganz in der alkoholischen Mutterlauge. Der mit Salzsäure zerlegte Trockenrückstand liefert das Paraoxyazobenzol; einmal aus siedendem Ligroïn umkrystallisirt, ist es analysenrein (Schmp. 154°).

dünnter Salzsäure und Aether durchgeschüttelt, verwandelte es sich in die freie Farbsäure, welche nach dem Verdunsten des Lösungsmittels in analysenreinem Zustand (Schmp. 82.5—83°) zurückblieb.

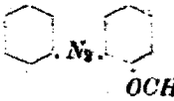
Die Eigenschaften des Orthooxyazobenzols und seines Kupfersalzes sind bereits früher[1]) mitgetheilt worden.

0.1185 g Sbst.: 16.15 ccm N (24°, 725 mm).

$C_{12}H_{10}N_2O$. Ber. N 14.14. Gef. N 14.52.

Zum Ueberfluss wurde der Farbstoff (0.6 g) mit Zinkstaub (1.5 g), siedendem Wasser (20 ccm) und 10-procentiger Salmiaklösung (0.6 ccm) reducirt, wobei reines Orthoamidophenol (0.3 g, Schmp. 173—173.5°) und Anilin (0.25 g) erhalten wurden.

Synthese des Orthooxyazobenzols aus Nitrosobenzol und Orthoanisidin[2]).

Methylester des o-Oxyazobenzols, 

Eine Lösung von 5 g Nitrosobenzol in 20 ccm Eisessig wurde unter Wasserkühlung mit 5.6 g Orthoanisidin versetzt — die grüne Farbe schlägt dabei sofort in dunkles Braunroth um — und dann 40 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Die inzwischen blaugrün gewordene Flüssigkeit enthielt nach dieser Zeit kein Nitrosobenzol mehr. Durch Hinzufügen genügender Mengen Wasser liess sich das Condensationsproduct — reichlich mit Harz und violetten Farbstoffen durchsetzt — als dickes, dunkelroth gefärbtes Oel zur Abscheidung bringen.

Zur Reinigung wurde es mit Wasserdampf destillirt, welcher es als orangerothes, zähflüssiges, azobenzolähnlich riechendes Oel mit sich führt. In Folge reichlicher Harz- und Farbstoff-Bildung beträgt die Menge desselben nicht mehr als 4.5 g. Da dasselbe weder bei längerem Verweilen im Vacuum über Schwefelsäure, noch bei starkem Abkühlen in einem Kältebad Neigung zum Erstarren zeigte, wurde es im luftverdünnten Raum destillirt. Unter einem Druck von 14 mm ging es zur Hauptsache bei 195—197° über, nachdem geringe Mengen eines zwischen 190 und 195° siedenden Vorlaufs zuerst abdestillirt waren. Nach etwa zwei Wochen langem Stehen im Eisschrank hatte sich der grösste Theil des Destillats in prachtvoll glänzende, dicke

[1]) Diese Berichte 33, 1950.

[2]) Vgl. die Dissertation von Büsdorf »Ueber Nitrosobenzol«, Köln 1896, p. 54. Die Combination von Nitrosobenzol mit Orthoamidophenol führt nach Auwers und Röhrig nicht zum Orthooxyazobenzol, sondern zu Triphendioxazin. (Diese Berichte 30, 990.)

Säulen von orangerother Farbe verwandelt. Sie wurden auf Thon abgepresst und aus warmem Petroläther, zum Schluss noch aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Orthomethoxyazobenzol krystallisirt in gruppenförmig angeordneten, orangerothen, compacten Nadeln vom Schmp. 40—41°, löst sich in sämmtlichen organischen Solventien — auch in Petroläther — schon in der Kälte sehr leicht auf, ist langsam mit Dampf flüchtig und ertheilt demselben einen azobenzolartigen Geruch.

0.1292 g Sbst.: 15.8 ccm N (19°, 727 mm).

$C_{13}H_{12}N_2O$. Ber. N 13.21. Gef. N 13.39.

Die

Verseifung des Methylesters zum Orthooxyazobenzol

erfolgt leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn der Erstere mit dem gleichen Gewicht frisch bereiteten Aluminiumchlorids innig verrieben wird[1]). Die sich sogleich durch Selbsterwärmung ankündigende Reaction wurde durch viertelstündiges Erwärmen auf 60—65° zu Ende geführt. Aether entzog dem mit Sodalösung verriebenen Reactionsproduct das Orthooxyazobenzol. Die klare (nöthigenfalls zu filtrirende) Lösung des Aetherrückstandes in normaler Natronlauge scheidet den Farbstoff auf Säurezusatz in krystallinischen, bei 80° schmelzenden Flocken ab. Durch das oben beschriebene Kupfersalz gereinigt, erscheint er in orangerothen, seideglänzenden Nadeln vom constanten Schmp. 82.5—83°, welche sich mit dem aus Diazobenzol und Phenol hergestellten Präparat in jeder Beziehung identisch erwiesen.

0.1058 g Sbst.: 13.8 ccm N (17°, 720 mm).

$C_{12}H_{10}N_2O$. Ber. N 14.14. Gef. N 14.29.

Orthooxyphenylazo-*p*-toluol,  ,

entsteht in winziger Menge neben der isomeren Paraverbindung bei der Combination des *p*-Diazotoluols mit Phenol. Die Trennung erfolgt nach den beim niederen Homologen gemachten Angaben (s. oben). Auch hier ist es zweckmässig, den aus dem Dampfcondensat abfiltrirten Orthofarbstoff mittels alkoholischer Kupferacetatlösung zunächst in das in kaltem Alkohol kaum lösliche Kupfersalz zu verwandeln und aus diesem mittels Salzsäure und Aether zu regeneriren. Die

[1]) Vgl. Hartmann und Gattermann, diese Berichte 25, 3531.

äusseren Erscheinungen entsprechen der Schilderung des vorigen Abschnitts so genau, dass eine besondere Beschreibung überflüssig ist[1]).

Orthooxyphenylazo-*p*-toluol krystallisirt aus siedendem Alkohol, in welchem es sehr leicht löslich ist, bei langsamer Abkühlung in dünnen, intensiv atlasglänzenden, unregelmässig begrenzten Tafeln von goldgelber Farbe, bei schnellerer Ausscheidung in bronceglänzenden, musivgoldähnlichen Blättchen. Es ist in den organischen Solventien leicht, wenig in Wasser löslich und schmilzt bei 100—100.5°. Verdünnte Aetzlaugen nehmen es mit orangerother Farbe auf.

Es ist mit Dampf (langsam) flüchtig und ertheilt demselben den Geruch des Phenylazo-*p*-Toluols.

Das Kupfersalz — in siedendem Alkohol schwierig, in kaltem äusserst wenig löslich — bildet tabaksbraune, seideglänzende Nädelchen mit grünem, metallischem Oberflächenschimmer.

Mit Zinkstaub und siedendem Wasser bei Gegenwart von Salmiak reducirt, zerfällt der Farbstoff in Orthoamidophenol und Paratoluidin. Beide wurden in reinem Zustand isolirt und durch den Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften identificirt.

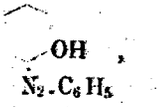
Zürich. Analyt.-chem. Laboratorium des eidg. Polytechnicums.

---

526. Eug. Bamberger: Notiz über die Umlagerung von Azoxybenzol.

(Eingeg. am 7. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Wallach und Belli[2]) haben bekanntlich festgestellt, dass sich Azoxybenzol unter der Einwirkung mässig erwärmter, concentrirter Schwefelsäure in Paraoxyazobenzol umlagert. Gelegentlich einer Wiederholung ihres Versuchs fand ich neben dem Parafarbstoff geringe Mengen der isomeren Orthoverbindung,



welche sich mittels Wasserdampf von jenem leicht abtrennen und unter Benutzung des in kaltem Alkohol äusserst schwer löslichen

[1]) Die geringen Mengen Paraoxyphenylazo-*p*-toluol, welche dem aus dem Dampfcondensat abfiltrirten Orthofarbstoff anhaften, bleiben bei der Behandlung mit alkoholischem Kupferacetat vollständig im Filtrat. Wenn man den Trockenrückstand des Letzteren mit Salzsäure zerlegt, so erhält man den Parakörper, welcher nach einmaliger Krystallisation aus kochendem Ligroïn analysenrein ist.

[2]) Diese Berichte 18, 525; s. auch Wallach und Kiepenheuer, diese Berichte 14, 2617.

Kupfersalzes reinigen liessen; mit Salzsäure aus Letzterem regenerirt, war der Farbstoff vollständig rein: orangerothe, bei 82.5—83° schmelzende Nadeln, in jeder Beziehung identisch mit einem aus Nitrosobenzol und Natronlauge hergestellten[1]) Präparat.

Aus 25 g Azoxybenzol liessen sich nicht mehr als annähernd 0.15 g Orthooxyazobenzol isoliren.

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

---

527. Eug. Bamberger und Bogdan Szolayski: Ueber die Einwirkung von Luft und Wasser auf β-Benzylhydroxylamin.

(Eingeg. am 7. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

In einer früheren Mittheilung[2]) ist der Nachweis geführt worden, dass sich Arylhydroxylamine durch die gemeinsame Einwirkung von Wasser und Luft bei gewöhnlicher Temperatur im Sinne der Gleichung:

$$Ar.NH.OH + O_2 = Ar.NO + H_2O_2$$

zu Wasserstoffperoxyd und Nitrosoarylen (bezw. den secundär aus Letzteren hervorgehenden Azoxykörpern) oxydiren lassen.

Es schien uns von Interesse, auch aliphatische β-Hydroxylaminbasen der gleichartigen Behandlungsweise zu unterziehen mit Rücksicht auf die Frage, ob auch in diesem Falle neben Wasserstoffsuperoxyd Nitroso-, bezw. Azoxy-Verbindungen entstehen.

Der Versuch, zu dessen Gegenstand das auch in grösseren Mengen ziemlich leicht zugängliche β-Benzylhydroxylamin gewählt wurde, hat den Erwartungen nur unvollkommen entsprochen; die Luftoxydation des Benzylhydroxylamins, $C_6H_5.CH_2.NH.OH$, verlief zwar in Bezug auf die Wasserstoffperoxydbildung analog derjenigen der aromatischen Hydroxylamine, im Uebrigen aber nahm sie einen abweichenden Verlauf. Wir isolirten folgende Oxydationsproducte:

1. Benzaldoxim, $C_6H_5.CH:N.OH$;
2. Benzaldehyd und Benzoësäure;
3. Benzyl-iso-benzaldoxim, $C_6H_5.CH\!-\!N.CH_2.C_6H_5$ (O);
4. »Benzaldoximanhydrid«, $C_{14}H_{12}N_2O$, Schmp. 208° (neutral);
5. Neutraler Körper vom Schmp. 212—213°;
6. Saurer Körper $C_{12}H_{10}N_2O_2$;
7. Saurer Körper $C_{14}H_{12}N_2O$.

[1]) Diese Berichte 33, 1950. Vergl. auch die vorangehende Mittheilung.
[2]) Diese Berichte 33, 113.

Nitrosobenzyl, bezw. das polymere »Bisnitrosobenzyl« haben wir trotz eifrigen Suchens ebenso wenig aufgefunden, wie das durch andere Oxydantien aus β-Benzylhydroxylamin erhältliche »Azoxybenzyl« [1]).

Die Entstehung des Benzaldoxims, des Hauptproducts der Reaction,

$$C_6H_5.CH_2.NH.OH + O = C_6H_5.CH{:}N.OH + H_2O,$$

und ebenso diejenige des Benzaldehyds und der Benzoësäure, bedarf keiner besonderen Erörterung; auch nicht die des Benzylisobenzaldoxims, denn dasselbe wird offenbar durch Wechselwirkung zwischen Benzaldehyd und noch unverändertem Benzylhydroxylamin erzeugt:

$$C_6H_5.CHO + C_6H_5.CH_2.NH.OH = C_6H_5.\underset{\displaystyle O}{CH}-N.CH_2.C_6H_5,$$

ist also das Product einer längst bekannten Reaction [2]). Es entsteht in recht beträchtlicher Menge aus Benzylhydroxylamin.

Die Natur der in nur geringer Quantität aufgefundenen Substanzen 4. und 5. konnte nicht enträthselt werden; die als »Benzaldoximanhydrid« bezeichnete (Schmp. 208°) ist mit keinem bekannten Körper von der Formel $C_{14}H_{12}N_2O$ identisch.

Am interessantesten erscheinen uns die unter 6. und 7. registrirten, auch nur in spärlicher Menge aufgefundenen Verbindungen; das Wesen der Letzteren (Formel $C_{14}H_{12}N_2O$) erschloss sich bei der hydrolytischen Spaltung; sie zerfiel dabei quantitativ in äquimolekulare Mengen von Benzaldehyd, Benzoësäure und Hydrazin — genau entsprechend der Gleichung:

$$C_{14}H_{12}N_2O + 2(H_2O) = C_6H_5.CHO + C_6H_5.COOH + N_2H_4.$$

Dadurch ist sie als Benzylidenderivat des Benzhydrazids,

$$C_6H_5.CH{:}N.NH.CO.C_6H_5,$$

charakterisirt, und in der That erwies sie sich mit diesem Körper, welchen wir vergleichshalber nach Curtius und Struve aus Benzaldehyd und Benzoylhydrazin darstellten, in allen Stücken identisch.

Mit dieser Erkenntniss war zugleich die Natur des Oxydationsproductes 6. aufgeklärt; es konnte seinem ganzen Verhalten nach nichts Anderes als symmetrisches Dibenzoylhydrazin,

$$C_6H_5CO.NH.NH.COC_6H_5,$$

sein — eine Annahme, deren Richtigkeit durch directen Vergleich mit dem längst bekannten Diamidabkömmling ausser Zweifel gesetzt wurde.

[1]) Ueber Letzteres s. diese Berichte 30, 2281.

[2]) Beckmann, diese Berichte 22, 438; Behrend und Leuchs, Ann. d. Chem. 257, 215.

Obwohl die Formelbeziehungen zwischen dem Benzylhydroxylamin und seinen zuletzt erwähnten, beiden Oxydationsproducten

$$\nearrow C_6H_5.CH_2.NH.OH$$

$$C_6H_5.CH{:}N \quad \blacktriangle \qquad \blacktriangle \; C_6H_5.CO.NH$$
$$C_6H_5.CO.NH \qquad\qquad C_6H_5.CO.NH$$

anscheinend ziemlich einfacher Natur sind, wollte es uns nicht gelingen, die Zwischenglieder der Reaction ausfindig zu machen; wir sind daher ausser Stande zu sagen, in welcher Weise sich die Verkettung der beiden Stickstoffatome zum Diamidderivat vollzieht. Bemerkenswerth sind jedenfalls die äusseren Umstände dieser Hydrazinsynthese — Oxydation des Benzylhydroxylamins mit Wasser und Luft bei gewöhnlicher Temperatur. Wir dachten an die Möglichkeit, dass sich die Base zunächst in Benzaldoxim oder Benzhydroxamsäure verwandelt und dass eines von ihnen (eventuell unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs) alsdann mit noch disponiblem Benzylhydroxylamin reagirt; indess sind alle zur Prüfung dieser Hypothese angestellten Versuche erfolglos geblieben[1]); auch Benzamid und Benzaldoxim liessen sich nicht zu einem Diamidabkömmling combiniren.

Durch die hier mitgetheilten Synthesen ist — beiläufig bemerkt — zwischen dem Hydroxylamin einerseits und dem Hydrazin andererseits auf experimentellem Weg eine Brücke geschlagen, denn die zur Diamidbildung führenden Vorgänge entsprechen den Symbolen:

$$NH_2.OH \rightarrow C_6H_5.CH_2.NH.OH \rightarrow \begin{matrix} C_6H_5.CO.NH \\ C_6H_5.CO.NH \end{matrix} > \rightarrow NH_2.NH_2.$$

Wir wollen die experimentellen Daten nicht mittheilen, ohne besonders darauf hinzuweisen, dass ausser den bisher aufgeführten Substanzen noch andere (und zwar in nicht unbeträchtlicher Menge) entstehen, deren Reindarstellung uns nicht geglückt ist. Ueber ihre chemische Natur sind wir völlig im Unklaren. Sie stellen zähflüssige, auch im luftverdünnten Raum nicht unzersetzt destillirende Oele dar. Ferner sei der Möglichkeit gedacht, dass sich unter den Producten der Benzylhydroxylamin-Oxydation Benzhydroxamsäure und Phenylnitromethan befinden, deren eventueller Entstehung wir leider nicht die nöthige Aufmerksamkeit geschenkt haben.

---

[1]) Beim Stehenlassen wässriger Lösungen von Benzhydroxamsäure und *l*-Benzylhydroxylamin bei Gegenwart von überschüssigem Natriumbicarbonat scheiden sich allmählich weisse Nadeln eines Reactionsproductes aus, welches mit dem Hydrazin offenbar in keiner Beziehung steht und daher nicht untersucht wurde.

Experimenteller Theil.

Dass β-Benzylhydroxylamin ein autoxydabler Körper ist, weiss man längst. »Wie schon Beckmann bemerkt, zerfliesst die freie Base an der Luft allmählich zu einem in verdünnter Salzsäure unlöslichen Oel. Wenn man durch die wässrige oder ätherische Lösung der Base einen Luftstrom leitet, so wird dieselbe in kurzer Frist vollständig in ölige Producte verwandelt, welche jedenfalls Benzaldoxim enthalten.«

Behrend und König, von welchen diese Worte[1]) herrühren, ist die Bildung des Wasserstoffsuperoxyds entgangen; es lässt sich mittels Jodwasserstoff, Titansäure, Schwefelsäure und Bichromat etc. mit aller Schärfe nachweisen. Seine Menge bleibt weit hinter der berechneten zurück, da ein Theil wahrscheinlich für Oxydationszwecke verbraucht wird.

Um die offenbar sehr mannichfaltigen Bestandtheile des bei der Oxydation sich bildenden Oeles zu entwirren, haben wir 210 g[2]) β-Benzylhydroxylamin (in Portionen von je 30 g) in 9800 g Wasser suspendirt und Monate lang bei gewöhnlicher Temperatur Tag und Nacht der Wirkung eines mit schwefelsaurer Permanganatlösung und mit Kalilauge gereinigten Luftstroms überlassen. Schon im Verlauf mehrtägigen Durchleitens verwandelten sich die Krystalle der Base in ein schweres, zu Boden sinkendes, zähflüssiges Oel, welches allmählich wieder festere Consistenz annahm, sodass sich in der Flüssigkeit nach beendeter Oxydation eine halbfeste, wurmförmig gekrümmte Masse befand. Dieselbe wurde nach 5 Monaten (nach dieser Zeit reducirte die Flüssigkeit Fehling's Lösung nicht mehr) abfiltrirt (Rückstand A), das Filtrat aber erschöpfend ausgeäthert (Extract B).

Als A wiederholt — bis zur Farblosigkeit der ablaufenden Tropfen — mit wenig kaltem Aether ausgezogen wurde, hinterblieb ein nahezu weisser, vollständig fester Körper; vom ätherischen Filtrat (A_2) wird zum Schluss die Rede sein.

Der Erstere erwies sich als Gemenge zweier Verbindungen, von welchem die eine durch mehrfach wiederholtes, kurzes Aufkochen mit doppelt normaler Natronlauge aufgelöst wurde, während die andere (A_1) unverändert blieb.

Benzylidenbenzhydrazid, $C_6H_5.CH:N.NH.CO\,C_6H_5$.

Als der alkalische Extract mit Kohlensäure gesättigt wurde, schied sich eine weisse, körnig krystallinische Masse aus, welche zum Zweck der Analyse nur einmal aus siedendem Benzol umkrystallisirt

[1]) Ann. d. Chem. 263, 210.

[2]) Ein grosser Theil ging verloren, indem mehrere Kolben in Folge von Verstopfung eingedrückt wurden.

zu werden brauchte. Lange, weisse, seideglänzende Nadeln vom Schmp. 204—205° (uncorr.); aus langsam erkaltendem Alkohol glasglänzende, stark lichtbrechende Prismen. In Alkohol oder Chloroform bei Siedetemperatur unschwer, in der Kälte mässig löslich; Benzol nimmt selbst kochend nicht leicht auf. Natronlauge löst (auch in der Wärme) schwierig und langsam.

0.2099 g Sbst.: 0.579 g CO_2, 0.0987 g H_2O. — 0.1829 g Sbst.: 0.5055 g CO_2, 0.0937 g H_2O. — 0.1428 g Sbst.: 16.8 ccm N (19°, 713 mm).

$C_{14}H_{12}N_2O$. Ber. C 75.00, H 5.35, N 12.50.
Gef. » 75.22, 75.32, » 5.22, 5.69, » 12.65.

Die Substanz erwies sich in jeder Beziehung identisch mit dem Benzalbenzhydrazid, das wir nach Curtius und Struve's Angaben[1]) aus Benzaldehyd und Benzhydrazid darstellten. Da uns die Identität anfangs nicht bekannt war, klärten wir die Natur unseres Körpers auf analytischem Wege, nämlich durch

Hydrolyse mittels Salzsäure

auf.

1 g wurde unter Rückfluss und im Kohlensäurestrom drei Stunden lang der Einwirkung von 40 ccm siedender, doppelt normaler Salzsäure überlassen; die alsdann völlig klare Flüssigkeit schied beim Erkalten Nadeln von Benzoësäure aus. Ohne sie abzufiltriren, zog man mit Aether aus und trennte das in denselben übergehende Gemenge von Benzoësäure und Benzaldehyd mit verdünnter Natronlauge. Erstere, durch Ansäuern und Extraction regenerirt, wog 0.47 g und war direct rein (Schmp. 122°); das Gleiche gilt vom Benzaldehyd (0.4 g), dessen Phenylhydrazon im Rohzustande bei 156° schmolz.

Die nach Entfernung beider Körper verbleibende Flüssigkeit enthielt, wie das Verhalten gegen Fehling's Lösung und gegen Benzaldehyd (nach dem Neutralisiren) bewies, Diamid, dessen Chlorhydrat nach entsprechendem Einengen in prächtigen Prismen vom Schmp. 198° — also rein — auskrystallisirte; man führte die Gesammtmenge in Benzalazin über — hellgelbe, bei 92.5° schmelzende Nadeln, völlig identisch mit einem Vergleichspräparat. Da wir anfänglich kaum

[1]) Ihre Angabe »leicht löslich in Alkohol und Chloroform« (Journ. für prakt. Chem. 50, 301) hat uns anfangs an der Identität unseres Präparats mit dem ihrigen irre gemacht; erst als wir Letzteres darstellten und mit unserem direct verglichen, verschwand jeder Zweifel. Curtius und Struve gaben den Schmelzpunkt zu 202° an, wir fanden 204—205°. Die von Pinner (diese Berichte 27, 1008) durch Zerlegung von Diphenyldihydrotetrazin mit Salzsäure erhaltene Verbindung $C_{14}H_{12}N_2O$ vom Schmp. 206° ist höchstwahrscheinlich Benzylidenbenzhydrazid.

glauben konnten, aus Benzylhydroxylamin thatsächlich Hydrazin erhalten zu haben, wurde das Benzalazin analysirt:

0.1098 g Sbst: 13.6 ccm N (18°, 726 mm).

$C_6H_5.CH:N.N:CH.C_6H_5$. Ber. N 13.46. Gef. N 13.64.

Dem Gewicht des Benzalazins (0.86 g) entspricht eine Ausbeute von 0.13 g Diamid, N_2H_4.

Die Gegenüberstellung der gefundenen und der berechneten Mengen an Spaltungsproducten:

	$C_6H_5.CHO$.	$C_6H_5.COOH$.	N_2H_4.
Ber.	0.47	0.54	0.14.
Gef.	0.40	0.47	0.13,

beweist, dass eine Molekel unseres Untersuchungsobjectes bei der Hy-

Benzaldoxim.

Die Hauptmenge der Reactionsproducte befand sich in dem früher erwähnten Aetherauszug II, welcher sie als zähflüssiges Oel hinterliess (90 g); die aus demselben bei längerem Stehen auskrystallisirenden weissen Nadeln (1.1 g) erwiesen sich als das soeben abgehandelte »Benzaldoximanhydrid«. Das Oel wurde wiederholt mit doppelt normaler Natronlauge erst in der Kälte (Lauge 1), dann in der Wärme (Lauge 2) durchgeschüttelt; Letztere enthielt nur geringe, beim Sättigen mit Kohlendioxyd ausfallende Mengen von Benzylidenbenzoylhydrazin (0.9 g, Schmp. 204—205°). Nach der Alkalibehandlung blieben etwa 60 g halbfester Materie (III) zurück, von der sogleich die Rede sein wird.

Lauge 1 wurde carbonisirt und das reichlich dabei ausfallende Oel (circa 30 g) mit Aether gesammelt; die letzten Extracte (L) bewahrte man besonders auf, da sie einen theilweise festen Rückstand hinterliessen.

Jene 30 g stellen fast reines Antibenzaldoxim dar. Siedepunkt bei 20 mm 133—135°. Durch warme Mineralsäuren zerlegbar in Hydroxylamin und Benzaldehyd, und durch Behandlung der ätherischen Lösung mit Chlorwasserstoffgas in Synbenzaldoxim überführbar, welches aus erkaltendem Benzol in weissen, seideglänzenden Nadeln vom Schmp. 128° krystallisirte.

Symmetrisches Dibenzoylhydrazin, $C_6H_5.CO.NH.NH.CO.C_6H_5$.

Die aus dem Extract L erhaltenen Krystalle bilden, aus kochendem Xylol umgelöst, weisse, seideglänzende Nadeln vom Schmp. 237°. Aus warmer, alkoholischer, mit etwas Wasser versetzter Lösung scheidet sich der Körper als steife, thonerdeähnliche Gallerte aus — eine sehr charakteristische Erscheinung, in Bezug auf welche er vollständig dem Dibenzoylhydrazin von Curtius und Schrader[1]) entspricht; ein nach ihren Angaben hergestelltes Controllpräparat zeigte sich auch im Uebrigen mit unserer Substanz so zweifellos identisch, dass wir sie nicht zu analysiren brauchten. Zum Ueberfluss überzeugten wir uns noch, dass sie, mit viel doppeltnormaler Schwefelsäure längere Zeit (12—14 Stunden) gekocht, in Hydrazin und Benzoësäure zerlegt wird. Intermediär scheint Benzhydrazid zu entstehen.

Benzyl-Isobenzaldoxim, $C_6H_5.CH\underset{O}{\diagdown\!\!\diagup}N.CH_2.C_6H_5$,

liess sich in einer Menge von reichlich 20 g aus jenen »60 g halbfester Materie (III)« isoliren, indem dieselben in möglichst wenig warmem

[1]) Journ. für prakt. Chem. 50, 209. Auch hier fanden wir den Schmelzpunkt höher: bei 237°. (Curtius und Schrader 233°.)

Benzol gelöst und nach dem Erkalten unter Eiskühlung mit Petroläther versetzt wurden. Die von einem zunächst ausfallenden, dunklen, schmierigen Oel rechtzeitig abgegossene Lösung setzte bei weiterem Zusatz des Fällungsmittels das Benzylisobenzaldoxim als körnige Krystallmasse ab, während das Filtrat auf erneute Zugabe von Petroläther wieder Oel und zum Schluss abermals Krystalle des Oximäthers lieferte. Die beiden öligen Antheile wurden zusammen mit dem Inhalt der letzten Benzol-Petroläther-Mutterlauge nochmals der gleichen Behandlung unterzogen und so noch weitere Partien der krystallisirten Benzylverbindung zur Abscheidung gebracht; von den vereinigten Oelen später.

Das Benzyl-Isobenzaldoxim schmolz — aus siedendem Ligroïn umkrystallisirt — constant bei 82.5—83°. Weisse, seideglänzende, stark verfilzte Nadeln.

0.1453 g Sbst.: 0.4217 g CO_2, 0.0818 g H_2O.

$C_{14}H_{13}NO$. Ber. C 79.62, H 6.16.
Gef. » 79.16, » 6.26.

Mol.-Gewicht.

Kryoskopisch. Benzol = 12.07 g.

0.2589 g	0.501°	M = 214.	Mol.-Gew. Ber.	211.0.
0.4212 g	0.78°	M = 223.	Gef.	218.5.

Bei anderthalbstündigem Kochen mit 20 ccm $^2/_1$-normaler Salzsäure zerfiel der Ester (1 g) in Benzaldehyd und β-Benzylhydroxylamin. Ersteres wurde als solches und als Phenylhydrazon (Schmp. 156°), Letzteres als Phenylazohydroxybenzylamid [1],

$$C_6H_5.CH_2.N<\begin{matrix}OH\\N_2.C_6H_5,\end{matrix}$$

agnoscirt (weisse, bei 105—106° schmelzende Nadeln, deren alkoholische Lösung durch Eisenchlorid indigblau wird). Unser Benzylisobenzaldoxim zeigte sich identisch mit einem nach Beckmann aus Benzaldehyd und β-Benzylhydroxylamin vergleichshalber dargestellten Präparat.

Benzaldehyd und ein neutraler Körper vom Schmp. 212—213°.

Die im letzten Abschnitt erwähnten »vereinigten Oele« nahm man mit Aether auf, wobei eine dicke, schmierige Masse unlöslich zurückblieb. Nachdem sich aus dem öligen Aetherrückstand bei längerem Verweilen im Eisschrank noch geringe Mengen des früher abgehandelten »Benzaldoximanhydrids« (Schmp. 208°) ausgeschieden hatten, wurde der Rest des öfteren mit Natriumbisulfit durchgeschüttelt und auf diesem Wege nicht unerhebliche Mengen Benz-

[1] Bamberger und Renauld, diese Berichte 30, 2286.

aldehyd entfernt. Die Sulfit-Behandlung musste schliesslich abgebrochen werden, da das Extractionsmittel den Aldehyd immer von Neuem und in anscheinend nicht abnehmender Menge aufnahm (stetige Neubildung desselben?). So liessen sich über 5 g Benzaldehyd (identificirt als Phenylhydrazon vom Schmp. 156°) isoliren.

Das nach Beseitigung desselben hinterbleibende Oel wurde, nachdem alle Versuche, ihm krystallisirbare Stoffe zu entnehmen, fehlgeschlagen waren, der fractionirten Vacuumdestillation unterworfen. Bei 13 mm gingen über:

1 ccm bei 93° helles Oel,
2 » » 93—160° » » ,
3 » » 160—180° » » mit ganz wenig Krystallen (Schmp. unscharf 170—180°).

Hier wurde die Destillation abgebrochen, da oberhalb 180° heftige Zersetzung eintrat. Der braunschwarze, schmierige Inhalt des Siedekolbens — die Hauptmenge des ursprünglichen Oeles ausmachend — wurde in ganz wenig Alkohol aufgenommen und von 0.3 g festen Flocken abfiltrirt, welche nach zweimaliger Krystallisation aus kochendem Benzol rein waren: weisse, seideglänzende, verfilzte Nadeln vom Schmp. 212—213°, in kochendem Alkohol schwer, in kaltem fast garnicht löslich; indifferent gegen Aetzlauge, auch beim Erwärmen; ebenso gegen verdünnte Salzsäure bei kurzem Kochen. Die Natur des aus dem alkoholischen Filtrat zurückgewonnenen Oeles (13 g) konnte nicht aufgeklärt werden.

Die Verarbeitung des Aethers B (siehe den Anfang des experimentellen Theils) braucht nur kurz besprochen zu werden, da sie lediglich Substanzen ergab, die auch in dem bisher behandelten »Rückstand A« enthalten waren.

Der Extract hinterliess 25 g Oel, welches durch doppelt normale Natronlauge in neutrale und saure Körper zerlegt wurde. Letztere bestanden aus Benzaldoxim (15 g rein isolirt) und geringen Mengen des symmetrischen Dibenzoylhydrazins (Schmp. 237°); Erstere aus Benzaldehyd (2.6 g) und 4.5 g in Natriumbisulfit unlöslichem Oel unbekannter Natur.

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

526. Hans Euler: Zur Theorie der chemischen Katalyse.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingeg. am 27. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Meyerhoffer.)

Vor einiger Zeit[1]) habe ich in einer der schwedischen Akademie vorgelegten Arbeit eine einheitliche Darstellung der katalytischen Erscheinungen anzubahnen versucht.

Soweit bis jetzt übersehen werden kann, lässt sich nämlich für alle Fälle von Katalyse zeigen, dass eine Concentrationsveränderung der an der (unkatalysirten) Reaction wirklich theilnehmenden Molekülarten, d. h. bei Anwendung der elektrochemischen Principien, auf das Gesammtgebiet der Chemie der an der Reaction betheiligten Ionen eintritt. Ausser den am häufigsten beobachteten und best studirten Vorgängen, bei welchen der Katalysator eine chemische Substanz ist, welche sich mit den reagirenden Stoffen in Lösung befindet, gehören hierher hauptsächlich folgende Phänomene:

Die Wirkung der Oberflächen fester Körper. Die Reactionsbeschleunigungen durch Aufnahme von Wärme. Die Katalysen durch Aufnahme elektrischer Energie (dunkle, elektrische Entladungen etc.). Endlich die katalytischen Wirkungen des Lichtes.

Eine scheinbare Ausnahme des aufgestellten Satzes habe ich zunächst eingehender behandelt, nämlich die Katalyse durch Neutralsalze[2]), wobei sich ergab, dass diese Wirkung in der Vergrösserung der Dissociation des Rohrzuckers bezw. Esters besteht.

Später wurde noch die Contactwirkung[3]) näher besprochen.

Den typischen Fall von Katalyse, nämlich den, dass eine hydrolytische Reaction (Zerfall eines salzartigen Körpers in Säure und Basis) durch eine Säure beschleunigt wird, habe ich in der eingangs erwähnten Arbeit an einem Beispiel kinetisch darzustellen versucht. Bei der grossen Anzahl der auch in diesem relativ einfachen Fall vorkommenden Molekülgattungen wird jedoch eine kinetische Darstellung nothwendig unübersichtlich.

Im Folgenden soll nun am gleichen Specialfall das gegebene Princip einfacher und exacter durchgeführt werden[4]).

[1]) Ofversigt af kgl. Vetenskaps Acad. Förhandlingar 1899, No. 4.

[2]) Zeitschr. für phys. Chem. 32, 348 (1900).

[3]) Ofversigt af kgl. Vetenskaps Acad. Förhandlingar 1900, No. 2.

[4]) Direct mit dem gegebenen Beispiel der Esterzersetzung sind die meisten der unter Wasseraufnahme verlaufenden Reactionen (Hydrolysen) vergleichbar.

Beim Zerfall der Kohlehydrate vom Typus des Rohrzuckers dürfte vielleicht vor der Spaltung in Anion und Kation eine intramolekulare

Die Reactionsgleichung ist:

$$CH_3.COOH + C_2H_5.OH = CH_3.COOC_2H_5 + H_2O.$$

Nach dem Massenwirkungsgesetz muss bekanntlich für unser System die Gleichung gelten:

$$\frac{[\text{Essigsäure}][\text{Alkohol}]}{[\text{Ester}][\text{Wasser}]} = K \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (I),$$

wo [Essigsäure] die Concentration (Molekülzahl pro Volumeinheit) der Essigsäure, [Alkohol] die Concentration des Aethylalkohols etc. bedeuten.

Dieses Gleichgewicht ist, wie alle ähnlichen, nicht statisch, sondern dynamisch aufzufassen, d. h. es werden in der Zeiteinheit eben so viele Moleküle Ester und Wasser gebildet, als zersetzt werden. Es ist demgemäss unser hydrolytisches Gleichgewicht der Quotient aus der Geschwindigkeitsconstanten der Esterbildung und derjenigen der Esterzersetzung[1]):

$$K = \frac{k}{k'} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (II).$$

Umlagerung vor sich gehen, wodurch der Zucker erst die Constitution eines Neutralsalzes annimmt.

Darauf scheint mir folgender Umstand hinzuweisen:

Während durch Zunahme des äusseren Druckes alle diesbezüglich studirten, in Lösung vor sich gehenden Reactionen beschleunigt werden, nimmt die Inversionsgeschwindigkeit mit steigendem äusserem Druck ab, wie V. Rothmund (Zeitschr. für phys. Chem. 20, 168) nachgewiesen hat. Die nächstliegende Deutung nach einem bekannten allgemeinen Princip wäre die, dass der Vorgang der Inversion unter Volumzunahme verläuft. Indessen hat Hr. Cand. D. Stenquist im hiesigen Institut durch Versuche nachgewiesen, dass bei der Inversion das Volumen der Lösung nicht zu-, sondern im Gegentheil beträchtlich abnimmt. Es geht daraus hervor, dass die Zwischenproducte (die während der Reaction auftretenden und wieder verschwindenden Molekülarten) ein grösseres Volumen einnehmen als die ursprüngliche Substanz. Dieses ist nun bei der Spaltung in Ionen, soweit bekannt, nie der Fall, und es bleibt die Annahme übrig, dass die unter der Einwirkung von Säuren vor sich gehende Bildung einer zweiten, salzartigen Modification des Rohrzuckers unter Volumzunahme geschieht.

Dadurch würde auch die Thatsache verständlich, dass beim Rohrzucker nur Wasserstoff-, nicht Hydroxylionen »katalytisch« wirken können. Ohne Säurezusatz sind dann eben keine (oder nur äusserst wenig) elektrolytisch in Dextrose-, bezw. Lävulose-Ionen spaltbare Molekeln vorhanden. Auch die Abweichungen von der Proportionalität zwischen den Inversionsconstanten und der Concentration der Wasserstoffionen, bei sehr geringer Concentration der Salzsäure, stehen hiermit im Einklang.

[1]) Siehe van 't Hoff, Vorlesungen I, 199 u. f.

Für ein theilweise hydrolysirtes Salz kommen nun, nach der grundlegenden Arbeit von Arrhenius, folgende Gleichungen in Betracht:

$$K_1\,[\text{Salz}] = [\text{Anion}]\,[\text{Kation}]$$
$$K_2\,[\text{Säure}] = [\text{Anion}]\,[\text{H}]$$
$$K_3\,[\text{Basis}] = [\text{Kation}]\,[\text{OH}]$$
$$K_4 = [\text{H}]\,[\text{OH}]$$
$$K_5\,[\text{Salz}] = [\text{Säure}]\,[\text{Basis}],$$

woraus folgt

$$K_5 = \frac{[\text{Säure}]\,[\text{Basis}]}{[\text{Salz}]} = \frac{K_1 K_4}{K_2 \cdot K_3}.$$

Für unser System erhalten wir hiernach

$$K_1\,[\text{Aethylacetat}] = [CH_3CO]\,[C_2H_5O] \quad \text{(III)},$$
$$K_2\,[\text{Aethylalkohol}] = [C_2H_5O]\,[\text{H}] \quad \text{(IV)},$$
$$K_3\,[\text{Essigsäure}] = [CH_3CO]\,[\text{OH}]\ ^1) \quad \text{(V)},$$
$$K_4 = [\text{H}]\,[\text{OH}] \quad \text{(VI)},$$
$$K_5\,[\text{Aethylacetat}] = [\text{Aethylalkohol}]\,[\text{Essigsäure}] \quad \text{(VII)},$$

woraus sich ergiebt

$$1 = \frac{K_1\,[\text{Ester}]\,K_4}{K_2\,[\text{Alkohol}]\,K_3\,[\text{Essigsäure}]} \quad \text{(VIII)}$$

oder

$$[CH_3CO][C_2H_5O] \times [\text{H}][\text{OH}] = [C_2H_5O][\text{H}] \times [CH_3CO][\text{OH}] \quad \text{(IX)},$$

d. h. Gleichgewicht ist dann eingetreten, wenn das Ionenproduct der in der einen Richtung reagirenden Körper gleich dem Ionenproduct der in der anderen Richtung reagirenden Körper ist.

Aus Gleichung (I) und (VIII) erhalten wir ferner

$$\frac{k}{k'} = \frac{K_1 K_4}{K_2 K_3},$$

wonach

$$k = \varkappa K_1 K_4 \quad \text{und} \quad k' = \varkappa K_2 K_3 \quad \text{(X)}.$$

Die Geschwindigkeit unserer Reaction ist gegeben durch die Gleichung

$$-\frac{dE}{dt} = k\,[\text{Ester}]\,[\text{Wasser}] - k'\,[\text{Alkohol}]\,[\text{Säure}],$$

nach Gleichung (X)

$$-\frac{dE}{dt} = \varkappa \left\{ K_1\,[\text{Ester}]\,K_4\,[\text{Wasser}] - K_2\,[\text{Alkohol}]\,K_3\,[\text{Säure}] \right\} \quad \text{(XI)}$$

$$= \varkappa \left\{ [CH_3CO][C_2H_5O] \times [\text{H}][\text{OH}] - [C_2H_5O][\text{H}] \times [CH_3CO][\text{OH}] \right\},$$

d. h. die Reactionsgeschwindigkeit ist gleich der Differenz

---

[1]) Die Essigsäure fungirt in diesem Gleichgewicht als Basis.

der Ionenproducte der in den beiden entgegengesetzten Richtungen reagirenden Körper.

Statt

$$\frac{dx}{dt} = K_1(a-x) - K_2 x K_3 x,$$

wo a die ursprüngliche Concentration des Esters, x die zur Zeit t gebildeten Concentrationen von Säure und Alkohol bedeuten, kann geschrieben werden, wenn man überlegt, dass mit grosser Annäherung der nichtdissociirte Antheil gleich der Gesammtconcentration ist,

$$\frac{dx}{dt} = \alpha^2(a-x)^2\beta^2 - \gamma^2 x^2 \cdot \delta^2 x^2,$$

wenn mit $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ die Dissociationsgrade von Ester, Wasser, Säure und Alkohol bezeichnet werden.

Die Frage nach dem Einfluss des Katalysators wird jetzt auf Grund des Vorhergehenden so formulirt:

Wie werden die Ionenproducte der in beiden Richtungen reagirenden Körper verändert?

Im Gleichgewichtszustand liefern beide Reactionen, wie wir gesehen haben, das gleiche Ionenproduct, die Verschiebung der Ionenconcentration muss also im Nenner und Zähler des Bruches,

$$\frac{K_1 \text{ Ester} \cdot K_4 \text{ Wasser}}{K_2 \text{ Säure} \cdot K_3 \text{ Alkohol}},$$

dieselbe sein, d. h. die constante $K_5 = \frac{k}{k'}$ darf durch den Zusatz der katalysirenden Salzsäure nicht verändert werden, eine Folgerung, welche ja bekanntlich an der Erfahrung geprüft ist.

Die Reaction strebt, wie gesagt, dahin, das Gleichgewicht bestimmende Verhältniss der Ionen herzustellen; in diesem Sinn wird einerseits das Ionenproduct K_1 [Ester] $\times$ K_4 [Wasser], andererseits das Ionenproduct K_2 [Säure] K_3 [Alkohol] beeinflusst, und zwar natürlich die beiden entgegengesetzten Reactionen ungleich.

Es lässt sich diese Dissociationsbeeinflussung wohl am anschaulichsten so darstellen:

Wasser (als sehr schwache Säure) und Essigsäure concurriren um die schwache Basis Alkohol. Die Vertheilung geschieht (nach den bekannten Principien der Gleichgewichtslehre) im Verhältniss der in jedem Moment vorhandenen Wasserstoffionen. Setzten wir dem System nun Salzsäure zu, so wird sowohl der Dissociationsgrad des Wassers, als derjenige der Essigsäure sehr bedeutend herabgedrückt, und zwar im umgekehrten Verhältniss der von ihnen gelieferten Wasserstoffionen. Entsprechend kann das Ionenproduct des Esters und des Alkohols steigen, damit die Gleichgewichtsbedingung $K_5 = \frac{K_1 K_4}{K_2 K_3}$ erfüllt

wird. Strenger formulirt heisst das: Durch den Katalysator wird das Verhältniss der Constanten $K_5 = \frac{K_1 K_4}{K_2 K_3}$ nicht geändert, wohl aber die Grösse von Zähler und Nenner und zwar, wenn mit $[H']$ die Concentration der vom Katalysator gelieferten Wasserstoffionen bezeichnet wird, = im Verhältniss $\frac{1}{1 + k H'}$.

Da $K_1 K_4 = k$ und $K_2 K_3 = k'$,

so wird durch Zusatz von $[H']$ Wasserstoffionen

$$k_{H'} = k (1 + k H') \quad \text{und} \quad k'_{H'} = k (1 + k H'),$$

somit auch die Geschwindigkeitsconstante der Reaction

$$(k_{H'} - k'_{H'}) = (k - k_H) (1 + k H').$$

Die eingehenderen Entwickelungen und die Durchführung der Folgerungen, welche sich aus dieser Theorie der Katalyse als Dissociationsbeeinflussung ergeben, muss ich mir für die ausführliche Mittheilung vorbehalten. Hier möchte ich nur noch auf folgende Consequenzen hinweisen.

1. Die bekannte van't Hoff'sche Gleichung $A = RT \ln k$ kann für unseren Fall statt $A = RT \ln K_5$ geschrieben werden:

$$A = RT \ln \frac{K_1 K_4}{K_2 K_3} = RT \ln \frac{k}{k'}.$$

Da nun $\ln \frac{k}{k'}$ durch Zusatz eines Katalysators nicht geändert wird, so wird auch nicht die von der Reaction zu erhaltende freie Energie geändert. Der Erklärungsversuch der Katalyse durch Potentialtransformation wird damit hinfällig.

2. Ermitteln wir $k = x K_1 K_4$, $k' = K_2 K_3$ und K_5 für zwei verschiedene Reactionen, so lässt sich x der Gleichung (XI) bestimmen. Es eröffnet sich hiernach die Aussicht, bei Kenntniss der entsprechenden elektrolytischen Dissociationsconstanten die Geschwindigkeit von Reactionen voraus zu berechnen, und andererseits ein Weg, um aus Geschwindigkeitsmessungen in nicht katalysirten und katalysirten Reactionen sehr kleine Dissociationsgrade zu bestimmen, welche bis jetzt der Messung nicht zugänglich waren. Es ist zu hoffen, dass dadurch die Anwendung der für die unorganische Chemie so ausserordentlich fruchtbaren Theorie von Arrhenius auch für die organische Chemie möglich gemacht wird.

Stockholms Högskola, October 1900.

529. F. Krafft und W. Wilke: Ueber Isolirung von Sulfosäuren durch Vacuumdestillation.

(Eingegangen am 13. November.)

Bereits vor längerer Zeit wurde gezeigt[1]), dass manche Sulfonsäureester unter vermindertem Druck glatt destillirbar sind; so siedet α- und β-Naphtalinsulfonsäuremethylester unter 15 mm bei 214°, resp. 224° unzersetzt, während dieses allerdings bei den entsprechenden Aethylestern nicht mehr der Fall ist. Wie wir nun fanden, ist auch noch für solche zersetzlichen Substanzen die Rectification leicht ausführbar, wenn man im Vacuum der Quecksilberpumpe[2]) arbeitet. α-Naphtalinsulfosäureäthylester siedet im Vacuum des Kathodenlichts unzersetzt bei 131° (Steighöhe der Dämpfe ca. 65 mm); der isomere, ebenfalls ölförmige β-Ester ist unter gleichen Umständen bei 134° flüchtig. Diese Wahrnehmungen, in Verbindung mit den früheren, führten zur Ansicht, dass auch die einfacher zusammengesetzten, bisher trotz ihrer täglichen Benutzung nur ungenügend bekannten, freien, aromatischen Sulfosäuren im völligen Vacuum rectificirbar seien. Dieses ist nun der Fall, und auch bei manchen complicirten Säuren lassen sich wenigstens einzelne Derivate mit Hülfe der Wasserquecksilberpumpe reinigen.

Die gewöhnliche wasserhaltige Benzolsulfosäure, im Vacuum des Kathodenlichts unter Vorlegung stark gekühlten Kalihydrats zum Sieden gebracht, destillirt unter Aufhebung des vollkommenen Vacuums nicht ganz unzersetzt, ein kleiner Theil zerfällt vielmehr in Sulfobenzid und Schwefelsäure. Wenn man jedoch die Benzolsulfosäure im Destillirkolben unter äusserst langsamer Temperatursteigerung, hauptsächlich bei 60°, während 10—12 Stdn. trocknet, bis das vorgelegte, in einer Kältemischung befindliche und wiederholt erneuerte Kalihydrat keine Feuchtigkeit mehr aufnimmt, dann lässt sich die Säure aus einem auf 140—150° erhitzten Bad von Wood'schem Metall ohne jede Spur von Zersetzung abdestilliren. Während die Steighöhe der Dämpfe etwa 90 mm beträgt, zeigt ein in die Dämpfe der übergehenden Benzolsulfosäure eintauchendes Thermometer, bei gutem Kathodenlicht, constant 135—137°. Bei wiederholter Destillation wird der gleiche Siedepunkt beobachtet, die Sulfosäure erstarrt in der Vorlage zu einer blendend weissen, grossstrahlig krystallinischen, dem Phenol nicht unähnlichen, aber harten Masse vom Schmp. 65—66°.

[1]) F. Krafft und A. Roos, diese Berichte 25, 2255.
[2]) Diese Berichte 29, 1316; 32, 1623.

1.746 g destillirte Benzolsulfosäure gaben 2.5061 g analysenreines Baryumsalz, während die Theorie 2.507 g verlangt.

0.1635 g Sbst.: 0.2740 g CO_2, 0.059 g H_2O. — 0.3665 g Sbst.: 0.5395 g $BaSO_4$.

$C_6H_5.SO_3H$. Ber. C 45.54, H 3.83, S 20.27.
Gef. » 45.70, » 4.04, » 20.22.

p-**Chlorbenzolsulfosäure**, $C_6H_4Cl.SO_2H$, aus reinem Sulfochlorid dargestellt, siedet unter Beobachtung der nämlichen Vorsichtsmaassregeln wie bei Benzolsulfosäure, im Vacuum des grünen Kathodenlichts ganz unzersetzt bei 147—148°, bei einer Steighöhe der Dämpfe von 60 mm und einer Badtemperatur von 175—180°. Der Schmelzpunkt des erstarrten, langstrahlig krystallinischen Destillats lag bei 68°.

0.2835 g Sbst.: 0.3890 g CO_2. 0.057 g H_2O. — 0.212 g Sbst.: 0.254 g $BaSO_4$, 0.158 g AgCl.

$C_6H_4Cl.SO_3H$. Ber. C 37.39, H 2.62, S 16.65, Cl 18.41.
Gef. » 37.45, » 2.66, » 16.45, » 18.47.

p-**Brombenzolsulfsäure**, $C_6H_4Br.SO_3H$, ebenfalls aus ihrem Sulfochlorid, lässt sich im Vacuum rectificiren. Die Temperatur der bei einer Steighöhe von 60 mm übergehenden Dämpfe betrug 155°, das krystallinisch erstarrte Destillat schmolz gegen 102—103°.

Die vollkommene Flüchtigkeit dieses Präparats ergiebt sich aus den Eigenschaften desselben und der Analyse, für welche alle diese Präparate wegen ihrer grossen Hygroskopicität unter völligem Ausschluss feuchter Luft abzuwiegen sind.

0.2245 g Sbst.: 0.249 g CO_2, 0.0485 g H_2O. — 0.367 g Sbst.: 0.3651 g $BaSO_4$, 0.2895 g AgBr.

$C_6H_4Br.SO_3H$. Ber. C 30.37, H 2.13, S 13.52, Br 33.73.
Gef. » 30.25, » 2.42, » 13.66, » 33.57.

Flüchtig im grossen Vacuum sind auch reine Präparate von *p*-**Toluolsulfosäure** und *p*-**Xylolsulfosäure**.

Das *p*-Toluolsulfochlorid (Schmp. 69°) siedet unter einem absoluten Vacuum bei 80° (Steighöhe der Dämpfe ca. 95 mm, Badtemperatur ca. 100°). Die aus ihm gewonnene und mit der nöthigen Sorgfalt getrocknete *p*-Toluolsulfosäure destillirte bei 146—147° (Steighöhe der Dämpfe 65 mm, Badtemperatur 155—160°) und erstarrte zu einer bei 34—35° schmelzenden Krystallmasse.

0.1215 g Sbst.: 0.2185 g CO_2, 0.051 g H_2O. — 0.3620 g Sbst.: 0.4885 g $BaSO_4$.

$CH_3.C_6H_4.SO_3H$. Ber. C 48.79, H 4.69, S 18.62.
Gef. » 49.04, » 4.75, » 18.50.

Das *p*-Xylolsulfochlorid (Schmp. 24°) siedet im Vacuum des Kathodenlichts bei sehr gutem Licht und einer Steighöhe von 85 mm für die Dämpfe bei 77°. Die Sulfosäure selbst zeigte bei der Destil-

lation ebenfalls nur Spuren von Zersetzung, die sich vielleicht ganz vermeiden lässt; bei fast verschwindendem Kathodenlicht und einer Steighöhe von 55 mm für die Dämpfe ging sie bei 149° über; das krystallinische Destillat schmolz bei ca. 48°.

0.2335 g Sbst.: 0.441 g CO_2, 0.1115 g H_2O. — 0.246 g Sbst.: 0.305 g $BaSO_4$.

$(CH_3)_2C_6H_3.SO_3H$. Ber. C 51.57, H 5.43, S 17.22.
Gef. » 51.50, » 5.35, » 17.03.

Bei Sulfosäuren, die selbst nicht unzersetzt flüchtig sind, lassen sich häufig nicht nur die Ester, sondern auch andere Derivate im völligen Vacuum noch gut destilliren. So zersetzt sich *p*-Nitrobenzolsulfosäure bereits bei 180—190° und ist daher nicht mehr flüchtig; dagegen geht *p*-Nitrobenzolsulfochlorid unter den obigen Bedingungen bei 108° constant über.

Die mitgetheilten Versuche füllen eine Lücke aus, indem sie die scharfe Charakterisirung der einfachsten Sulfosäuren und deren Vergleich mit den ähnlich zusammengesetzten Carbonsäuren gestatten.

Sulfosäuren	Schmp.	Sdp. 0 mm	Steighöhe	Carbonsäuren	Schmp.	Sdp. 760 mm
Benzolsulfosäure . .	66°	135°	90 mm	Benzoësäure . . .	121°	250°
p-Toluolsulfosäure .	35°	147°	65 »	*p*-Toluylsäure . . .	180°	274°
p-Xylolsulfosäure . .	48°	149°	55 »	Isoxylylsäure, 1, 4, 3,	132°	268°
p-Chlorbenzolsulfosäure	68°	148°	60 »	*p*-Chlorbenzoësäure .	240°	—
p-Brombenzolsulfosäure	103°	155°	60 »	*p*-Brombenzoësäure .	251°	—

Die Unterschiede zwischen aromatischen Sulfosäuren und Carbonsäuren lassen sich geradezu von denen zwischen Schwefelsäureanhydrid und Kohlensäure ableiten. Schwefelsäureanhydrid ist hygroskopisch, unbeständig und nicht sehr flüchtig, Kohlensäure dagegen hat wenig Verwandtschaft zum Wasser, ist sehr beständig und relativ flüchtig; durch Anlagerung dieser Radicale an die Kohlenwasserstoffe erhält man einmal die Sulfosäuren, hygroskopisch, leicht in Wasser löslich und nur im Vacuum flüchtig, das andere Mal die Carbonsäuren, schwer löslich, aber relativ flüchtig.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.

530. F. Krafft und R. Funcke: Ueber die Einwirkung des Wassers auf Heptylaminseifen.

(Eingegangen am 13. November.)

Der Eine von uns hat zur Erklärung des chemischen und physikalischen Verhaltens der Seifen die Annahme gemacht[1]), dass dieselben vom Wasser gelöst werden unter Spaltung in Fettsäure und Alkali, jedoch innerhalb gewisser Grenzen ohne Aufhebung des Zusammenhanges zwischen diesen Componenten, sodass genügend concentrirte Seifenlamellen als wasserhaltige Membranen von schwammiger Structur aufgefasst werden können. Diese Auffassung lässt sich nun an manchen hochmolekularen und schwerlöslichen, aber leicht flüssig werdenden Seifen, namentlich an den Heptylaminsalzen von Oel- und Elaïdin-Säure, Eruca- und Brassidin-Säure in ausgezeichneter Weise demonstriren. Stellt man sich diese Seifen, in der genannten Reihenfolge bei ca. 14°, 45°, 21.5°, 44.5° schmelzend, durch Mischung der verflüssigten Componenten dar, und bringt sie — in der Nähe ihrer jedesmaligen Schmelztemperatur — mit reinem Wasser zusammen, dann beobachtet man eigenthümliche, auf Diffusion beruhende Quellungsprocesse.

Giebt man beispielsweise einen kleinen Tropfen des flüssigen Heptylaminerucats in eine nicht zu geringe Wassermenge, die sich auf einem Objectträger befindet, so erfolgt rasche, leicht zu beobachtende Quellung des Oeltropfens, der sich milchig trübt und schon spontan, noch rascher beim Verreiben, in eine grosse Anzahl kleiner Individuen zerfällt, die sich unter einer mässigen Vergrösserung stets als doppelt contourirte, colloïdale Hohlkörper von Kugelform, oder von Cylinder- und Faden-Form, oder aus den mannigfaltigsten Combinationen beider Grenzformen bestehend, erweisen. Auch mit den stärksten Vergrösserungen sieht man niemals Bruchstücke, sondern nur geschlossene Formen, was leicht erklärlich ist, da die Körperchen sich im flüssigen Zustande befinden. Der nichtsdestoweniger fortbestehende Zusammenhang der positiven und negativen Spaltungsstücke der Heptylaminsalze wird nicht nur durch die grosse Beständigkeit der entstandenen Gebilde gegen Wasser erwiesen, sondern auch durch die sehr scharfen, stets im gleichen Sinne orientirten Farbenkreuze und Doppelbrechungserscheinungen, welche man an den kleinen Hohlkörpern in einem zwischen zwei Nicol'schen Prismen verdunkelten Gesichtsfelde wahrnimmt.

Während das tiefschmelzende Heptylamin-Oleat und -Erucat, dem Lösungsgesetz der Seifen[2]) gehorchend, solche Quellungserscheinungen

[1]) Diese Berichte 29, 1334; 32, 1596.

[2]) Diese Berichte 28, 2571; 32, 1597.

mit Wasser schon bei Zimmertemperatur zeigen, quellen krystallisirtes Heptylamin-Elaïdat (Schmp. 45°) und -Brassidat (Schmp. 44.5°) mit Wasser erst in der Nähe ihrer Schmelztemperatur, wie sich bequem auf einem heizbaren Objecttische beobachten lässt. In allen Fällen aber ändern die Erscheinungen ihren Charakter selbst beim Erhitzen auf 60–80° nicht wesentlich, sondern nähern sich in ihrer äusseren Form nur immer mehr der Kugel. Lässt man andererseits das durch den heizbaren Objecttisch strömende Wasser unter den Schmelzpunkt des betreffenden Salzes abkühlen, so verwandeln sich die Quellungskörper unter Begleiterscheinungen, wie lebhafte Bewegungen und Schrumpfung, unter Wasseraustritt wieder in Krystalle zurück. Am gleichen Objecte lässt sich dieser reciproke Umwandlungsprocess krystallisirter und organisirter Individuen durch abwechselndes Erwärmen und Abkühlen beliebig oft wiederholen. Da die Umwandlung sich jedesmal während eines im Einzelfalle ziemlich genau bestimmbaren, gewissen Temperaturintervalls vollzieht, sieht man bei geeigneter Temperatur, beispielsweise für das Heptylaminelaïdat in einem warmen Zimmer, colloïdale Hohlkörper und Krystallnadeln neben einander. Dieselben sind schon durch eine schwache Vergrösserung, namentlich aber auch mit Hülfe des polarisirten Lichtes, leicht zu unterscheiden.

Da entsprechend der Theorie colloïdaler Lösungen[1]) des Einen von uns diese Quellungskörper dadurch entstehen, dass das Wasser Säure und Base des Heptylaminsalzes bis zu einem gewissen Grade aus einander treibt, ohne ihren Zusammenhang ganz aufzuheben, so kann man an den Objecten die Erscheinungen der Endosmose und Exosmose sehr schön beobachten. So liefert geschmolzenes erucasaures Heptylamin mit einer einprocentigen Salpeterlösung zunächst dieselben Körper, wie mit Wasser. Fixirt man diese Quellungskörper durch Auflegen eines Deckglases einigermaassen und giebt Wasser hinzu, oder saugt dasselbe mittels Fliesspapier durch, dann erfolgt sofort sehr starke Volumzunahme unter Dünnerwerden der Membranen, die Körper nähern sich immer mehr der Kugelform, können schliesslich dem inneren Druck nicht mehr widerstehen und zerplatzen. Aehnliches beobachtet man, wenn man flüssiges, ölsaures oder erucasaures Heptylamin mit feinem Zuckerpulver auf dem Objectträger verreibt und hierauf mit Wasser behandelt.

Die Umkehrung solcher Versuche tritt ein, wenn man zu den aus Heptylaminseifen und Wasser dargestellten Hohlkörpern concentrirte Kochsalzlösung zufügt. Alsdann strömt das in den colloïdalen Gebilden vorhandene Wasser zur umgebenden Salzlösung und die Hohlkörper schrumpfen rasch ein; beispielsweise ziehen sich cylin-

[1]) Diese Berichte 29, 1341.

drische Körper aus elaïdinsaurem Heptylamin auf Zusatz einer 20-procentigen Salzlösung sofort unter lebhafter Bewegung zu kugeligen, leicht filtrirbaren Aggregaten zusammen, deren Oberfläche ziemlich regelmässige Polyëder aufweist. Man hat hier zugleich eine schöne Vorführung des praktisch wichtigen Aussalzungsprocesses.

Die colloïdalen Hohlkörper aus Heptylaminseifen — und eben solche erhält man aus sehr zahlreichen anderen Salzen von ähnlicher Zusammensetzung — sind, weil flüssig, höchst reactionsfähig und entziehen beispielsweise der umgebenden wässrigen Lösung diffusionsfähige Farbstoffe, wie Methylenblau, Malachitgrün oder Fuchsin, indem sie sich dabei in intensivster Weise färben. —

Bekanntlich hat Neubauer ähnliche Versuche mit ölsauren Alkalien angestellt; und diese sind häufig mit zahlreichen Varianten wiederholt worden; hierbei erhält man jedoch mit reinem Wasser, wegen der grossen Löslichkeit der betreffenden Oleate, keine stabilen Gebilde, wie sie mit den Salzen des an und für sich in Wasser schwer löslichen Heptylamins und ähnlichen Basen entstehen. Versuche, welche die Entstehung solcher zellenähnlichen Körper durch eine »Quellung leicht flüssig werdender Krystalle« in unzweideutiger Weise erklären, konnten daher früher nicht ausgeführt werden. — Im Wesentlichen stimmen die Erscheinungen bei allen Colloïdsubstanzen überein, wenn sie auch nicht überall so leicht zu beobachten sind, wie bei den Heptylaminseifen.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.

531. Eugen Seel: Ueber die Oxydation des Aloïns mit Kaliumpersulfat und mit der Caro'schen Säure.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. technol. Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule Stuttgart.]

(Eingeg. am 6. Nov. 1900; mitgeth. in d. Sitzung v. Hrn. R. Wolffenstein.)

Seit einiger Zeit bin ich mit der Untersuchung der Producte beschäftigt, die sich aus dem Aloïn der Barbadoes-Aloë bei der Oxydation mit Kalium- oder Ammonium-Persulfat und mit dem sogenannten Caro'schen Reagens bilden. Es schien mir wahrscheinlich, dass diese in neuerer Zeit von A. v. Baeyer und V. Villiger[1]) mit so vielen Erfolgen verwendeten Oxydationsmittel auch beim Aloïn zu fassbaren Reactionsproducten führen würden. Die bisher angestellten Versuche, das Aloïn durch Oxydation mit Chromsäuregemisch oder mit Kaliumpermanganat abzubauen, scheinen wegen des wenig

[1]) Diese Berichte 32, 3625; 33, 124, 858, 1569, 2479, 2488.

glatten Verlaufes der Reaction keine einheitlichen Producte zu liefern. Mit der Caro'schen Säure lässt sich dagegen das Aloïn glatt und mühelos zu Tetraoxymethylanthrachinon oxydiren.

Meine Versuche sind zwar noch nicht abgeschlossen; aber mit Rücksicht darauf, dass das Caro'sche Reagens nun vielfach zu Oxydationszwecken verwendet wird, gebe ich schon jetzt von den wichtigsten Resultaten meiner Untersuchung Kenntniss, um mir die ungestörte Fortsetzung derselben zu sichern.

Graebe und Liebermann[1]) haben das Aloïn zuerst als ein Anthracenderivat erkannt; von den für seine empirische Zusammensetzung aufgestellten Formeln kommen nur die von E. Schmidt[2]), übereinstimmend mit Tilden[3]), mit $C_{16}H_{18}O_7$, und die von Groenewald[4]) und Leger[5]) mit $C_{16}H_{16}O_7$ in Betracht.

Bei der Einwirkung von Kaliumpersulfat auf Aloïn (beide in Wasser gelöst) habe ich je nach der Menge des angewandten Persulfates verschiedene Producte erhalten; durch überschüssiges Persulfat entsteht ein hellrother Körper in fast quantitativer Ausbeute. Derselbe scheint nach seinem gesammten Verhalten und seiner Aehnlichkeit mit dem von Schaer[6]) beschriebenen »Aloïnroth« ein locker gebundenes Additionsproduct von Aloïn und Sauerstoff zu sein, worüber noch weitere Untersuchungen anzustellen sind.

Dieser Körper entsteht auch in überwiegender Menge bei der elektrolytischen Oxydation des Aloïns in sehr verdünnter Schwefelsäure sowie bei Anwendung von Kaliumpercarbonat als Oxydationsmittel, doch geht die Reaction mit Kaliumpersulfat am glattesten vor sich.

Ein besser charakteristisches Oxydationsproduct wurde bei Verwendung des sogenannten Caro'schen Reagenses gewonnen, sowohl mit dem aus Kaliumpersulfat und Schwefelsäure als auch mit dem aus Wasserstoffsuperoxyd und Schwefelsäure nach v. Baeyer's[7]) Vorschriften dargestellten Reagens. Sie ergaben ein braunrothes Pulver, aus welchem durch Extraction mit Chloroform ein rother Körper isolirt werden konnte; dieser lieferte nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig und Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff bei der Analyse Zahlen, die auf ein Tetraoxymethylanthrachinon stimmen.

$C_{15}H_{10}O_6$. Ber. C 62.93, H 3.49.
Gef. » 62.46, 62.30, 62.65, » 3.80, 3.72, 3.74.

[1]) Diese Berichte 1, 105. [2]) Arch. d. Pharm. 214, 496.
[3]) Arch. d. Pharm. 214, 501. [4]) Arch. d. Pharm. 228, 120.
[5]) Compt. rend. 125, 185—188.
[6]) Arch. d. Pharm. 238, 42 und 279. [7]) loc. cit.

Auch alle Eigenschaften dieses Productes sprechen dafür, dass ein Tetraoxymethylanthrachinon vorliegt, über das eine genaue Untersuchung durchgeführt werden soll. Hierzu habe ich unter Anderem auch die Caro'sche Säure auf einige, dem Aloïn nahestehende Anthrachinonderivate einwirken lassen.

Erwähnt sei noch, dass bis jetzt aus den Oxydationsproducten, welche aus Aloïn mit obigen Reagentien unter verschiedenen Bedingungen entstehen, noch keines isolirt werden konnte, das mit dem von Oesterle[1]) aus Aloïn und Chromsäuregemisch dargestellten und als »Aloechrysin« bezeichneten Körper identisch ist.

532. W. v. Miller und G. Rohde: Beiträge zur Kenntniss der Chinaalkaloïde[2]).

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der kgl. techn. Hochschule zu München.]

(Eingeg. am 5. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Thoms.)

Als Cinchotoxin haben W. v. Miller und Rohde eine Verbindung bezeichnet, welche sich bildet, wenn man Cinchonin in essigsaurer Lösung ca. 36 Stunden am Rückflusskühler erhitzt[3]). Es stellt in reinem Zustand eine schön krystallisirte, bei 58—60° schmelzende Substanz dar, welche noch dieselbe empirische Zusammensetzung und auch dasselbe Molekulargewicht besitzt, wie das Cinchonin. In seinem chemischen und physiologischen Charakter weicht es dagegen gänzlich von diesem Körper ab und beweist nur dadurch seine nahen Beziehungen zu demselben, dass es wie dieser durch Oxydation mit Chromsäuremischung in Cinchoninsäure und Cincholeiponsäure gespalten wird[4]), den Piperidin- und Chinolin-Kern des Cinchonins also noch unverändert enthält.

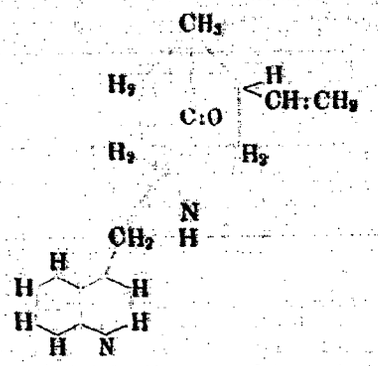
[1]) Arch. d. Pharm. 237, 88.

[2]) Die im Folgenden mitgetheilten Ergebnisse wurden zum Theil noch bei Lebzeiten meines hochverehrten Lehrers, des Hrn. Prof. Dr. Wilhelm v. Miller, erhalten, mit dem mich 11-jähriges gemeinsames Schaffen innig verband. Ich erachte es daher für meine Pflicht, diese Mittheilung noch unter gemeinschaftlichem Namen zu veröffentlichen, und möchte hier zugleich dankbar der vielen Anregungen und Förderungen gedenken, die ich in der gemeinsamen Arbeit mit dem Dahingeschiedenen gefunden habe. Rohde.

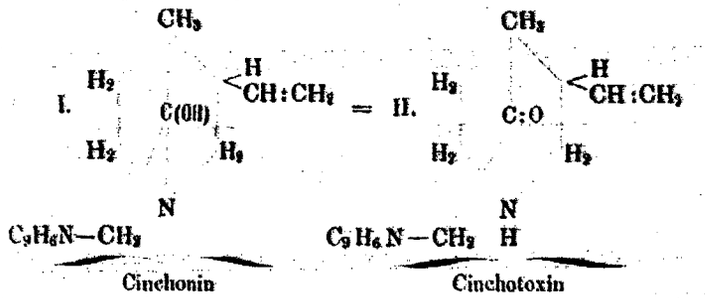
[3]) W. v. Miller und Rohde, diese Berichte 27, 1279; 28, 1256 u. ff.

[4]) Nach unveröffentlichten Versuchen von Rohde.

Das Cinchotoxin zeigt das Verhalten einer Imidoketonbase und besitzt nach W. v. Miller und Rohde die Constitution:

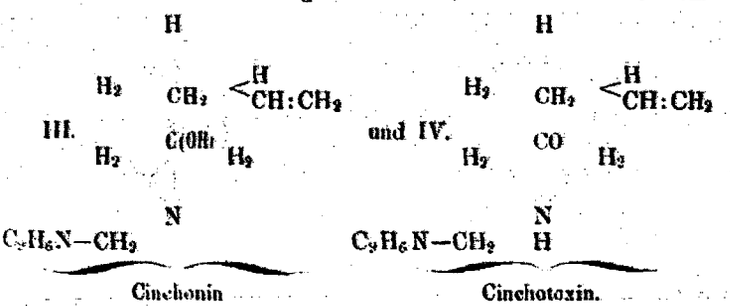


Seine Bildung aus Cinchonin haben die genannten Chemiker als eine hydrolytische Spaltung aufgefasst, die sich im Endeffect als eine Wasserstoffverschiebung im Sinne des Schemas



darstellt. Zugleich geben sie hierdurch eine einfache Erklärung, wie der tertiär gebundene Stickstoff der sogenannten 2. Hälfte des Cinchonins bei der Oxydation des Letzteren mittels Chromsäure in den secundären Stickstoff der Cincholeuponsäure übergehen kann.

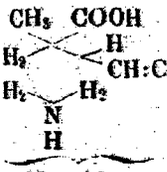
Statt der vorstehenden Formeln hatten W. v. Miller und Rohde anfänglich einige andere Combinationen in Erwägung gezogen, von denen sie namentlich die folgenden als wahrscheinlich betrachteten:



Diese Formeln enthalten die γ-Methylgruppe der vorigen Symbole als eine in das Kettenstück zwischen dem Piperidinring und dem Chinolinkern eingegliederte zweite Methylengruppe und erlauben durch diesen Umstand eine glattere Ableitung des Apocinchens[1]).

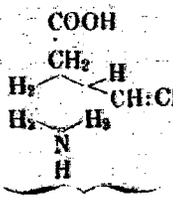
Wenn nun trotzdem W. v. Miller und Rohde die zuerst erwähnten Formeln den letztgenannten vorgezogen haben, so geschah dies deshalb, weil ihnen die Abspaltung von Kohlensäure aus Merochinen[2]) besser mit der für das Cinchonin auf die Atomgruppirung I zurückleitenden Formel V vereinbar erschien, als mit der dem Atomcomplex III correspondirenden Formel VI:

V.



Merochinen.

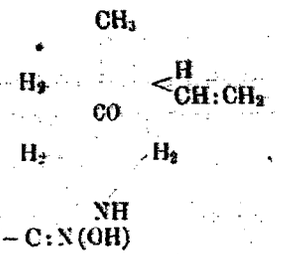
VI.



Merochinen.

Es ist jedoch nicht zu leugnen, dass die Schlussfolgerungen, welche zu dieser Entscheidung geführt haben, nicht ganz streng zu begründen sind, und es haben daher W. v. Miller und Rohde versucht, eine Entscheidung zwischen den in Frage stehenden beiden Cinchonin- und Cinchotoxin-Formeln dadurch herbeizuführen, dass sie überschüssiges Amylnitrit bei Gegenwart von Natriumäthylat[3]) auf Cinchotoxin einwirken liessen.

Kommen dem Cinchonin und Cinchotoxin die Formeln I und II zu, so war hierbei die Bildung einer Monoisonitrosoverbindung von der Form:



$$C_9H_6N-C:N(OH)$$

oder eventuell das von W. v. Miller und Rohde als Nebenproduct bei der Darstellung von Nitrosocinchotoxin erhaltene Nitrosoisonitroso-

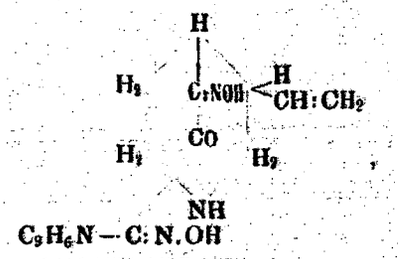
---

[1]) Vgl. V. v. Richter's Chemie der Kohlenstoffverbindungen, 8. Aufl., pg. 618, sowie W. v. Miller und Rohde, diese Berichte 28, 1060.

[2]) Königs, diese Berichte 27, 1503 und 1504.

[3]) Vgl. Claisen, diese Berichte 20, 655; Claisen und Manasse, diese Berichte 20, 2194.

cinchotoxin zu erwarten[1]). Gelten dagegen die beiden älteren Formeln, so stehen dem Angriff des Amylnitrits zwei neben Carbonyl befindliche Methylengruppen im Cinchotoxin offen, und es ist dann wahrscheinlicher[2]), dass sich die von den vorigen Verbindungen leicht zu unterscheidende Diisonitrosoverbindung von der Form:



oder deren Nitrosoderivat bilden wird.

Hr. Dr. Brunner, dem die experimentelle Durchführung dieser Versuche anvertraut war, hat nun sicher festgestellt, dass eine Diisonitrosoverbindung aus Cinchotoxin nicht zu erhalten ist, dass sich vielmehr bei Anwendung von überschüssigem Amylnitrit lediglich die oben erwähnte Nitrosoisonitrosoverbindung bildet. Hieraus folgt, dass die Formeln III und IV für Cinchonin bezw. Cinchotoxin unwahrscheinlich sind, und man muss daher, wenn das Princip der von W. v. Miller und Rohde angenommenen Bildungsweise des Cinchotoxins richtig ist, ihren neueren Formeln I und II mit nur 2-gliedriger Brücke zwischen Chinolin- und Piperidin-Kern den Vorzug geben.

Höchst interessante Ergebnisse förderte das Studium des nicht nitrosirten Isonitrosocinchotoxins zu Tage, das man erhält, wenn man nur 1 Mol.-Gew. Amylnitrit bei Gegenwart von Natriumäthylat auf Cinchotoxin einwirken lässt.

Zunächst ist hier die Thatsache zu erwähnen, dass diese Verbindung, die in reinem Zustande eine gut krystallisirende Substanz vom Schmp. 169—170° darstellt[3]), aus ihren Lösungen in Säuren wohl durch ätzendes Alkali, nicht aber durch essigsaures Natrium[4]) abgeschieden werden kann.

---

[1]) W. v. Miller und Rohde, diese Berichte 28, 1068.

[2]) Vgl. die Erfahrungen Willstätter's beim Tropinon, diese Berichte 30, 2685, 2698.

[3]) Näheres über die Darstellung und die Eigenschaften des Isonitrosocinchotoxins findet sich in der weiter unten folgenden Arbeit des Hrn. Dr. Brunner.

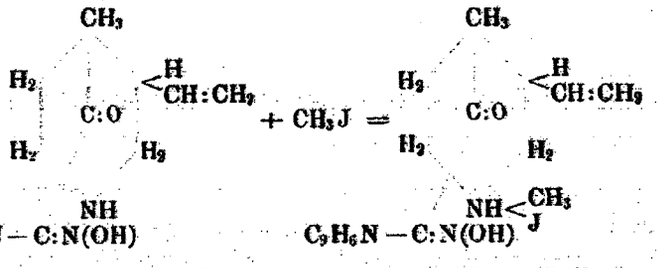
[4]) Das Verhalten gegen kohlensaure Alkalien ist noch nicht ganz sicher ermittelt.

Fügt man beispielsweise zu einer salzsauren Lösung des Isonitrosocinchotoxins, wie man sie erhält, wenn man die bei der Darstellung desselben resultirende Lösung von Isonitrosocinchotoxinnatrium mit einer ausreichenden Menge Salzsäure versetzt, essigsaures Natrium im Ueberschuss, so scheidet sich statt der freien Isonitrosobase eine noch salzsäurehaltige, in Nädelchen krystallisirende Verbindung ab, welche die Zusammensetzung eines einfach salzsauren Isonitrosocinchotoxins hat, und in analoger Weise ist es Hrn. Dr. Brunner gelungen, eine ganze Reihe entsprechender salzartiger Verbindungen des Isonitrosocinchotoxins zu erhalten.

Alle diese Verbindungen sind gut krystallisirende Substanzen von relativ grosser Schwerlöslichkeit in Wasser, angesichts deren Beständigkeit man fast an das Vorliegen von Ammoniumsalzen glauben möchte. Es ist jedoch nicht möglich, schon jetzt eine befriedigende Deutung dieser eigenthümlichen Verbindungen zu geben und man kann nur sagen, dass ihre Existenz auf das Innigste mit dem Eintritt der Isonitrosogruppe in das Cinchotoxin zusammenhängt, da andere Derivate des Cinchotoxins und vor Allem dieses selbst analoge Verbindungen nicht geben.

Nicht weniger auffallend ist das Verhalten der Isonitrosoverbindung bei der Einwirkung von Jodmethyl.

Hier ist im Sinne der Gleichung:



ein jodwasserstoffsaures Salz zu erwarten, aus welchem Alkali ohne Schwierigkeit die zugehörige Methylbase frei machen sollte. In Wahrheit wird aber das entstehende Product, welches empirisch die erwartete Zusammensetzung hat, weder durch kohlensaure, noch durch ätzende Alkalien zerlegt und besitzt durchaus den Charakter eines quaternären Jodmethylates.

Dies scheint nun darauf hinzudeuten, dass das zu Grunde liegende Isonitrosocinchotoxin tertiären Charakter hat. Da dasselbe aber durch Nitrosirung in das oben erwähnte Nitrosoisonitrosocinchotoxin von W. v. Miller und Rohde übergeht, welches auch aus der Nitrosoverbindung des Cinchotoxins erhalten werden kann, so ist diese Annahme ausgeschlossen, zumal noch in anderer Beziehung (vergl. die folgende Abhandlung des Hrn. Dr. Brunner) das Isonitrosocincho-

toxin den Charakter einer secundären Base zeigt. Will man daher aus dieser Schwierigkeit einen Ausweg finden, so muss man annehmen, dass bei der Anlagerung von Jodmethyl eine Verschiebung des Imidwasserstoffs des Isonitrosocinchotoxins stattgefunden hat, dass also das Anlagerungsproduct nach einem anderen Typus gebaut ist, wie die zu Grunde liegende Isonitrosobase.

Die durch Alkalien nicht zu erreichende Abspaltung von Jodwasserstoff aus dem Additionsproduct aus Isonitrosocinchotoxin und Jodmethyl kann ohne Schwierigkeit bewirkt werden, wenn man die alkoholische Lösung des Additionsproductes mit Natriumäthylat kochen lässt, und hierbei ist nun in hohem Grade merkwürdig, dass die entstehende jodfreie Base identisch zu sein scheint mit dem Isonitrosomethylcinchonin, welches man bei der Zerlegung eines normalen jodwasserstoffsauren Salzes zu erwarten hat.

Leider sind beide Basen amorph, oder konnten wenigstens bisher nicht krystallisirt erhalten werden, sodass eine unmittelbare Identificirung derselben nicht möglich war. Dagegen lassen sich durch Anlagerung von Jodmethyl aus beiden Basen schön krystallisirte Jodmethylate erhalten, die nach Schmelzpunkt und Habitus keine Verschiedenheiten darbieten.

Thatsächliche Identität beider Körper vorausgesetzt, würde sich hieraus ergeben, dass die oben erwähnte Abspaltung von Jodwasserstoff unter Rückbildung des normalen Typus des Isonitrosocinchotoxins erfolgt; es müsste also das Letztere eine tautomere Verbindung sein, welche bald als secundäre Base, bald als tertiäre Base fungirt.

Entsprechend wie das Cinchotoxin verhält sich in allen Beziehungen das Chinotoxin, das Hr. Fussenegger studirt hat. Ferner konnte Hr. König nachweisen, dass das Gleiche für das Aufspaltungsproduct des Cinchotins gilt, das in der nämlichen Weise wie das Cinchotoxin und Chinotoxin erhalten werden kann. In diesem Falle befindet sich an Stelle der Vinylgruppe des Cinchotoxins eine Äthylgruppe, und es kann mithin die Vinylgruppe bei dem oben dargelegten merkwürdigen Verhalten des Isonitrosocinchotoxins nicht ins Spiel kommen. Bei der gegenwärtigen Auffassung des Isonitrosocinchotoxins könnte sich daher die bei der Anlagerung von Jodmethyl an dasselbe anzunehmende Verschiebung von Wasserstoff in einfacher Weise eigentlich nur unter Rückbildung der im Cinchonin vorausgesetzten Brücke vollziehen, und es ergiebt sich daher die Aufgabe, zu prüfen, ob sich im Jodmethylat des Isonitrosocinchotoxins statt einer Ketongruppe vielleicht eine Hydroxylgruppe nachweisen lässt.

Anhang. In diesen Berichten, Jahrgang XXVIII, S. 1058 und 1071, haben W. v. Miller und Rohde mitgetheilt, dass das durch

Schmelzen von Cinchonin- und Cinchonidin-Salzen vor nahezu 50 Jahren von Pasteur[1]) in Form eines Harzes gewonnene Cinchonicin, dessen abgeschwächtes Drehungsvermögen Pasteur im Anschluss an seine Theorie der optischen Isomerie in genialer Weise durch das Unwirksamwerden einer optisch activen Atomgruppe erklärt hatte[2]), nach demselben Verfahren wie das Cinchotoxin in Form eines schön krystallisirten Körpers erhalten werden kann, der denselben Schmelzpunkt und dasselbe Verhalten zeigt, wie das letztgenannte Product.

W. v. Miller und Rohde waren mit Rücksicht auf diese Uebereinstimmung zu der Ueberzeugung gekommen, dass das Cinchotoxin und das Cinchonicin identisch sind. Da aber beide Körper in der krystallographischen Ausbildung gewisse, von Hrn. Prof. Muthmann bestätigte Verschiedenheiten zeigten, so hatten sie ihre Ansicht noch mit einer gewissen Reserve ausgesprochen und weitere vergleichende Untersuchungen in Aussicht gestellt.

Hr. Dr. Brunner hat nun constatirt, dass die abweichende Ausbildung des Cinchonicins, die W. v. Miller und Rohde beobachtet haben, auf Dimorphie zurückgeführt werden muss, denn es gelang ihm, einen noch vorhandenen Rest des von den genannten Chemikern dargestellten Cinchonicins durch Lösen in Aether und Impfen mit Cinchotoxin in die charakteristischen, herzförmig ausgebildeten Krystalle dieses Körpers überzuführen. In den gleichen charakteristischen Formen erhielt Hr. Brunner aber auch neu dargestelltes Cinchonicin[3]) und zwar sowohl aus Cinchonin, wie aus Cinchonidin; es ist also jetzt mit vollkommener Schärfe erwiesen, dass Cinchotoxin und Cinchonicin identisch sind.

---

[1]) Jahresber. der Chemie 1853, 473.

[2]) Im Cinchonin soll diese Gruppe stark rechts, im Cinchonidin ebenso stark links drehen und dadurch bewirkt werden, dass von den beiden Alkaloïden, die ausserdem noch eine zweite, relativ schwach rechts drehende Gruppe enthalten, das Cinchonin stark rechts, das Cinchonidin schwächer links dreht. Betrachtet man von diesem Gesichtspunkte aus die oben gegebene Formulirung des Ueberganges von Cinchonin in Cinchotoxin, das nach den folgenden Mittheilungen jetzt als sicher identisch mit Cinchonicin angesehen werden muss, so sieht man, dass jene Formulirung durchaus die Anschauung Pasteur's wiederspiegelt, denn bei diesem Uebergang wird die Asymmetrie des hydroxyltragenden Kohlenstoffs, den man sich im Cinchonin rechts-, im Cinchonidin links-drehend denken muss, aufgehoben, also eine optisch active Gruppe ausser Function gesetzt. Vgl. auch W. Königs, diese Berichte 29, 374, sowie Skraup und Würstl, Wiener Monatshefte 10, 229.

[3]) Die herzförmig entwickelten Krystalle des Cinchonicins bilden so sehr die Regel, dass die von W. v. Miller und Rohde erhaltenen, lang prismatischen Formen als seltene Ausnahmen bezeichnet werden müssen.

Krystallographischer Vergleich von Cinchotoxin und Cinchonicin, sowie der Methylderivate dieser Substanzen.

(Mitth. des Hrn. Dr. Zirngiebl aus dem mineral. Inst. d. Hrn. Prof. Groth.)

Die Krystalle des Cinchonicins sind hemiëdrisch ausgebildet, sodass durch die Existenz zweier unter fast 100° zu einander geneigter Klinodomenflächen, die schmale Ausbildung der Symmetrieebene, die Rundung der äusserst flachen Prismenflächen und das eiförmig zulaufende untere Ende ein herzförmiger Habitus sich ergiebt.

Die Auslöschung auf dem Orthopinakoïd, das gerundet in die Prismenfläche übergeht, ist parallel; die Axenebene scheint senkrecht zur Symmetrieebene zu liegen und die spitze Bisectrix fast normal auf dem Orthopinakoïd. Aetzfiguren auf dem Orthopinakoïd sind asymmetrisch.

Die Krystalle des Cinchotoxins besitzen fast genau denselben Habitus, nur sind sie tafeliger nach dem Orthopinakoïd. Der Winkel zwischen den Klinodomenflächen wurde zu 99° 23′ gemessen. Auch in optischer Beziehung erweisen sich die Krystalle mit denen des Cinchonicins übereinstimmend.

Methylcinchonin, das W. v. Miller und Rohde aus Cinchotoxin gewonnen haben, ist vollständig identisch mit dem direct aus Cinchonin gewonnenen Product nach Claus und Müller. Seine krystallinischen Constanten sind die folgenden:

Krystallsystem: Monoklin.

$a : b : c = 1.236 : 1 : 0.657$; $\beta = 79° 22'$.

Beobachtete Formen:

c (001), m (110), a (100), b (010), r $(\bar{1}01)$[1]).

Winkel	Mittel	Zahl d. Messungen
cm (001) : $(1\bar{1}0)$ =	96° 41′	5
mm (110) : $(\bar{1}\bar{1}0)$ =	101° 3′	2
cr (001) : $(\bar{1}01)$ =	30° 0′	2

Josef Brunner: Einwirkung von Amylnitrit auf Cinchotoxin.

Hr. Dr. Rohde hat in der vorstehenden Mittheilung die theoretischen Verhältnisse bei der Einwirkung von Amylnitrit auf Cinchotoxin bereits besprochen. Ich wende mich daher sofort der experimentellen Seite zu und behandele zunächst die Einwirkung von Amylnitrit auf Cinchotoxin bei Anwendung gleicher Moleküle der Agentien.

Die Einwirkung von Amylnitrit auf Cinchotoxin verläuft am glattesten bei Gegenwart von Natriumäthylat[2]), wobei primär die Bildung einer Natriumverbindung des Cinchotoxins erfolgt.

[1]) Die Krystalle gestatteten nur eine einigermaassen befriedigende Messung der Flächen c (001) und m (110). Tafelig nach c (001). Auslöschung auf c (001) diagonal.

[2]) Vergl. über die Anwendung des Natriumäthylats bei analogen Reactionen, Claisen, diese Berichte 20, 655, sowie Claisen und Manasse, diese Berichte 20, 2194.

Je 100 g reines krystallisirtes Cinchotoxin (die 1 Mol. entsprechende Menge) wurden in der gerade ausreichenden Menge absoluten Alkohols gelöst, hierzu die 1 Atom entsprechende Menge Natrium (8 g) in der Form von Natriumäthylat gefügt und die in Folge der Bildung von Cinchotoxinnatrium tief dunkelgelb gewordene Lösung[1]) alsdann unter Eiskühlung mit der 1 Mol. entsprechenden Menge Amylnitrit (40 g) versetzt.

Die gleich beim Zusatz des Amylnitrits eine deutliche Vertiefung der Farbe erfahrende Reactionsflüssigkeit blieb in gut verkorktem Gefäss gewöhnlich 24 Stunden im Eisschrank stehen, wobei sie allmählich tief dunkelroth wurde. Nach Ablauf dieser Zeit wurde sie in die 3-fache Menge Wasser gegossen, zur Entfernung kleiner Mengen unveränderten Cinchotoxins ausgeäthert und nun so lange verdünnte Salzsäure hinzugefügt, bis eine zunächst entstandene Fällung eben wieder in Lösung gegangen war; diese Lösung wurde dann zur Abscheidung der freien Isonitrosobase mit essigsaurem Natrium im Ueberschuss versetzt, wobei je nach der grösseren oder geringeren Concentration der Natriumacetatlösung entweder sogleich, oder nach einiger Zeit ein weisser, bei langsamer Abscheidung aus deutlichen Nädelchen bestehender Niederschlag ausfiel, der nach dem Auswaschen mit Wasser und Alkohol gewöhnlich zwischen 264—266° schmolz.

Die Ausbeute an diesem Product betrug anfänglich gegen 60 pCt. vom Gewicht des angewandten Cinchotoxins, konnte aber bis auf 80 pCt. gesteigert werden, wenn das Doppelte der theoretischen Menge an Natrium und ein ganz geringer Ueberschuss von Amylnitrit angewandt wurde. Gereinigt wurde es durch Auskochen mit Chloroform und darauf folgendes Umkrystallisiren aus Alkohol oder heissem Wasser, aus dem es in Form prismatischer, zu Warzen vereinigter Platten auskrystallisirt, die in reinstem Zustande bei 268° schmelzen.

In diesem Product, welches sich in Säuren und Alkalien mit gleicher Leichtigkeit löst[2]) und die Liebermann'sche Nitrosoreaction zeigt, hätte nun nach der Art seiner Abscheidung eigentlich die freie Isonitrosoverbindung des Cinchotoxins vorliegen sollen. In dieser Beziehung war jedoch gleich anfänglich verdächtig, dass das Product eine von W. v. Miller und Rohde für starke Basen mit freiem Imidstickstoff aufgefundene Farbenreaction nicht gab.

---

[1]) Auf Zusatz einer genügenden Menge trockenen Aethers zur alkoholischen Lösung der Natriumverbindung lässt sich dieselbe in Form eines bräunlich-gelben Pulvers zur Abscheidung bringen. Wasser bewirkt eine Entfärbung der alkoholischen Lösung unter Zersetzung der Natriumverbindung.

[2]) Die Lösungen in Alkalien sind gelb, die in Säuren nur gelbstichig.

Gelegentlich einiger über die Löslichkeit des Cinchotoxins angestellter Versuche hatten nämlich W. v. Miller und Rohde gefunden, dass diese Substanz mit nitrothiophenhaltigem Nitrobenzol[1]) eine prachtvolle Purpurfärbung giebt, die anscheinend auf einer ähnlichen Reaction beruht, wie die Farbenreactionen, die V. Meyer und Stadler[2]) bei der Einwirkung von Dinitrothiophen auf Alkalien und Ammoniak beobachtet haben. Von Bedeutung wurde nun diese Reaction dadurch, dass W. v. Miller und Rohde nachweisen konnten, dass dieselbe bei Piperidinabkömmlingen immer nur dann eintritt, wenn der Wasserstoff der Imidogruppe frei ist, oder keine Neutralisirung des basischen Imidostickstoffs stattgefunden hat. So reagiren nach einer von mir bestätigt gefundenen Privatmittheilung des Hrn. Dr. Rohde wohl Piperidin, Coniin und die freien Aufspaltungsprodukte der Chinaalkaloide, nicht aber Methylcinchonin, Nitrosocinchotoxin und die Salze der erwähnten Basen. Aus dem Versagen der Reaction bei dem oben beschriebenen Product durfte man also schliessen, dass dasselbe keine, oder wenigstens keine freie Imidgruppe enthalten könne, und in der That unterstützen die in der Folge ermittelten Thatsachen diese Schlussfolgerung. Es zeigte sich nämlich, dass die Substanz eine Verbindung des Isonitrosocinchotoxins mit Salzsäure ist und das Prototyp einer ganzen Reihe analoger Säureverbindungen darstellt, die, soweit sie stärkere Säuren als Essigsäure enthalten, sämmtlich auf entsprechende Weise wie die Salzsäureverbindung erhalten werden können.

Ausser der Letzteren, der die empirische Zusammensetzung eines einfach salzsauren Isonitrosocinchotoxins zukommt, habe ich in der angegebenen Weise auch eine Schwefelsäure- und Salpetersäure-Verbindung des Isonitrosocinchotoxins dargestellt. Ferner erhielt ich die genannten Verbindungen, sowie auch eine analoge Essigsäure-, Ameisensäure- und Phosphorsäure-Verbindung, als ich eine alkalische Lösung der Isonitrosobase eben bis zum Verschwinden der zunächst ausfallenden Niederschläge mit den betreffenden Säuren versetzte und dann stehen liess.

Alle diese Verbindungen sind wohldefinirte, schön krystallisirende Substanzen, die wie die Salzsäureverbindung durch nitrothiophenhaltiges Nitrobenzol nicht geröthet werden und daher nach dem Obigen wohl als Salze des Isonitrosocinchotoxins aufgefasst werden müssen; anscheinend liegen aber keine gewöhnlichen Salze, sondern Ammoniumsalze in diesen Verbindungen vor.

---

[1]) Reines Nitrobenzol giebt die Farbenreaction nicht.

[2]) V. Meyer und Stadler, diese Berichte 18, 2780.

Analytische Ergebnisse.

I. Salzsäureverbindung des Isonitrosocinchotoxins (Schmp. 268°.

$C_{19}H_{21}N_3O_2 + HCl$. Ber. C 63.34, H 6.11, N 11.66, Cl 9.87.
Gef. » 63.12, » 6.35, » 11.90, » 9.83.

II. Essigsäureverbindung des Isonitrosocinchotoxins (Schmp. 200°).

$C_{19}H_{21}N_3O_2 + CH_3.COOH$. Ber. C 65.70, H 6.53, N 10.97.
Gef. » 65.46, » 6.85, » 11.21.

Mit Alkohol und concentrirter Schwefelsäure giebt die Essigsäureverbindung beim Erwärmen Essigester.

Um aus den eben besprochenen, salzartigen Verbindungen des Isonitrosocinchotoxins dieses selbst zu erhalten, kann man in der Weise vorgehen, dass man die Salze in verdünnter Natronlauge löst und in diese Lösung Kohlensäure bis zur Entfärbung einleitet. Da man aber auf diesem Wege die Isonitrosoverbindung stets in Form einer harzigen Masse erhält, die sich nur schwierig reinigen lässt, so schlägt man besser das folgende Verfahren ein:

Eine abgewogene Menge des fein pulverisirten, trocknen Salzes — ich wandte das salzsaure Salz an — wird in einer Flasche mit Aether oder besser Petroläther übergossen und kräftig aufgeschüttelt, um es in möglichst feiner Vertheilung zu haben. Hierzu lässt man nun eine möglichst concentrirte, alkoholische Lösung von Natriumäthylat fliessen, die der im angewandten Salz vorhandenen Säure gerade äquivalent ist, und schüttelt andauernd kräftig um. Es findet dann rasch die Umsetzung[1]) zwischen dem Natriumäthylat und dem Salz statt und das Isonitrosocinchotoxin scheidet sich neben dem gebildeten Chlornatrium als weisses, vollkommen krystallinisches Pulver ab.

Hat man statt des Petroläthers Aether angewendet, so bleibt ein Theil der Base in Lösung und muss dann durch Zusatz von Petroläther gefällt werden. Noch weniger vollständig ist die Abscheidung, wenn man statt des Aethers absoluten Alkohol anwendet.

Um das abgeschiedene freie Isonitrosocinchotoxin, das man nach dem angegebenen Verfahren in nahezu quantitativer Ausbeute erhält, von dem beigemengten Natriumsalz zu trennen, wird das Gemisch nach vollständigem Trocknen mit Wasser geschüttelt, wobei das Isonitrosocinchotoxin vollständig intact und meist schon richtig schmelzend zurückbleibt. Durch Lösen in Chloroform und Versetzen dieser Lösung mit Aether bis eben zur beginnenden Trübung erhält man es in weissen Krystallwarzen. Es schmilzt dann constant bei 169—170°.

$C_{19}H_{21}N_3O_2$. Ber. C 70.59, H 6.50, N 13.00.
Gef. » 70.00, » 6.84, » 13.16.

Aus der Thatsache, dass das freie Isonitrosocinchotoxin im Gegensatz zu den salzartigen Verbindungen, aus denen man es erhält, mit nitrothiophenhaltigem Nitrobenzol eine Purpurfärbung giebt, darf man nach dem oben Mitgetheilten wohl schliessen, dass es die — auch

seiner Bildung aus Cinchotoxin nach darin anzunehmende Imidogruppe wirklich enthält. In auffallendem Gegensatz zu dieser Annahme stehen nun aber zunächst anscheinend die Resultate, die man bei der Methylirung des Isonitrosocinchotoxins erhält.

Dieselbe wird am besten in der Weise durchgeführt, dass man das Isonitrosocinchotoxin in Chloroform löst, hierzu die 1 Mol. entsprechende Menge Jodmethyl setzt und diese Mischung in einem gut verkorkten Gefäss bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlässt.

Die Reaction vollzieht sich sehr rasch und führt zur Abscheidung eines gelben, auf dem Chloroform schwimmenden Oeles, das beim Schütteln zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Krystallisirt man dieses Product, das in einer Ausbeute von 90—95 pCt. der Theorie erhalten wird, aus Methylalkohol um, so erhält man ein Gemisch von Prismen und plattenförmigen, zu Drusen vereinigten Krystallen; beide Formen besitzen aber den gleichen Schmelzpunkt von 235° und können durch Umkrystallisiren aus Alkohol + Aether, oder heissem Wasser, in denselben Krystallformen erhalten werden, sodass ihre chemische Identität gesichert erscheint.

$C_{19}H_{21}N_3O_2 + CH_3J$. Ber. C 51.6, H 5.16, N 9.03.
Gef. » 51.3, » 5.50, » 9.34.

Entsprechend der Constitutionsformel des Isonitrosocinchotoxins, hätte nun das erhaltene Product eigentlich ein jodwasserstoffsaures Salz sein sollen. Wider Erwarten zeigte sich jedoch, dass dasselbe selbst gegen Kali- oder Natron-Lauge resistent ist und Jodwasserstoff erst abgiebt, wenn man eine alkoholische Lösung der Substanz längere Zeit mit überschüssigem Natriumäthylat stehen lässt.

Die hierbei resultirende, jodfreie Base wird in weissen amorphen Flocken erhalten, wenn man die alkoholisch-alkalische Lösung, in welcher ihre Abscheidung stattfand, stark mit Wasser verdünnt und dann durch Einleiten von Kohlensäure abstumpft. Sie löst sich als Isonitrosobase sowohl in Säuren wie in Basen und scheint ähnliche ammoniumsalzartige Verbindungen bilden zu können, wie das Isonitrosocinchotoxin; Versuche, die Base krystallisirt zu erhalten, gelangen nicht.

In hohem Grade auffallend war nun, dass diese Base, trotzdem das ihr zu Grunde liegende Jodmethyladditionsproduct sehr wahrscheinlich als Jodmethylat aufgefasst werden muss, anscheinend identisch ist mit der Methylbase, welche aus einem normalen jodwasserstoffsauren Salz zu erwarten gewesen war. Diese Methylbase ist nichts anderes als das Product, welches man bei der Einführung einer Isonitrosogruppe in das sogenannte Methyleinchonin von Claus zu erwarten hat, und kann in völlig analoger Weise gewonnen werden, wie das Isonitrosocinchotoxin. Bei der Darstellung dieses Körpers

fand ich nun, dass derselbe in ausserordentlichem Grade mit der Methylbase aus dem obigen Jodmethylat übereinstimmt, und dass namentlich die Jodmethylate beider Basen, die ich in derselben Weise erhielt, wie das vermeintliche jodwasserstoffsaure Salz des Isonitrosocinchotoxins, nach Schmelzpunkt (235°), Habitus und Verhalten sich in nichts unterscheiden. Sollte sich diese Identität bewahrheiten, wie es nach Parallelversuchen des Hrn. Fussenegger[1]) wahrscheinlich ist, so würde daraus folgen, dass der Process, durch welchen bei der Anlagerung von Jodmethyl an Isonitrosocinchotoxin statt der Bildung eines jodwasserstoffsauren Salzes die Bildung eines Jodmethylates bewirkt wird, bei der Abspaltung von Jodwasserstoff aus Letzterem, wieder in rückläufigem Sinne stattfindet. Wie schon Hr. Dr. Rohde angedeutet hat, müsste dann also der Imidwasserstoff des Isonitrosocinchotoxins einen sehr beweglichen Charakter haben.

Analyse des Jodmethylates des methylirten Isonitrosocinchotoxins.

$C_{21}H_{27}N_3O_2J$. Ber. C 52.5, H 5.63, N 8.63.
Gef. » 52.9, » 6.00, » 8.75.

Einwirkung von überschüssigem Amylnitrit auf Cinchotoxin.

50 g reines Cinchotoxin wurden in der 2-fach theoretischen Menge Natriumalkoholat gelöst (8 g Natrium in 200 g absolutem Alkohol) und hierzu unter Kühlung mit Eis die 2 Mol. entsprechende Menge Amylnitrit (40 g) gegeben.

Das Gemisch blieb, wie bei den oben beschriebenen Versuchen, 24 Stunden in gut verschlossenem Gefäss im Eisschrank stehen, wobei es ganz die gleichen Farbenwandlungen erfuhr, die früher beobachtet worden waren. Als jedoch die mit Wasser verdünnte Reactionsflüssigkeit mit überschüssiger Salzsäure versetzt wurde, trat nicht, wie bei den Versuchen mit 1 Mol. Amylnitrit, rasche Lösung des primär sich ausscheidenden Niederschlages ein, sondern es fiel ein gallertartiger, mitunter auch zähklebriger Körper aus, der in verdünnter[2]) Salzsäure in der Kälte vollkommen unlöslich ist.

Das aus Alkohol oder Aceton in dicken, klaren Prismen auskrystallisirende Product schmilzt bei 198°, ist chlorfrei und giebt die Liebermann'sche Nitrosoreaction. Im Gegensatz zum Isonitrosocinchotoxin ist es kaum noch basisch und zeigt auch die Farben-

[1]) Siehe weiter unten.

[2]) Concentrirte Salzsäure löst das Product beim Erwärmen auf. Beim Erkalten gesteht die Flüssigkeit zu einer Gallerte.

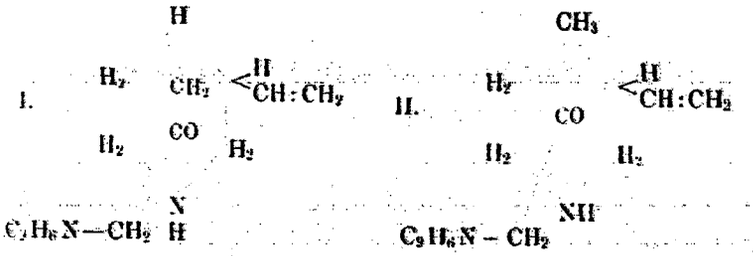
reaction mit nitrothiophenhaltigem Nitrobenzol nicht. Dagegen löst es sich wie Isonitrosocinchotoxin in Alkalien mit gelber Farbe und giebt seinen Charakter als Isonitrosoverbindung dadurch zu erkennen, dass es aus seiner Lösung in Alkalien schon durch Kohlensäure gefällt wird.

Die Zusammensetzung des Productes entspricht der Formel $C_{19}H_{20}N_4O_3$,

$C_{19}H_{20}N_4O_3$. Ber. C 64.77, H 5.68, N 15.91.
Gef. » 64.93, » 5.95, » 15.97.

und es könnte also hiernach eine Diisonitrosoverbindung sein. Diese Möglichkeit konnte aber dadurch ausgeschlossen werden, dass sich die Substanz bei einem Vergleich mit dem von W. v. Miller und Rohde dargestellten Nitrosoisonitrosocinchotoxin[1]) als vollkommen identisch mit diesem Körper erwies.

Zu demselben Product gelangt man nun auch, wenn man nicht nur 2, sondern 3, 4 oder 5 Moleküle Amylnitrit und die entsprechende Menge Natriumäthylat auf je 1 Molekül Cinchotoxin einwirken lässt, sodass also die Nitrosoisonitrosoverbindung die Grenze dieser Einwirkung bezeichnet. Dies ist aber schwer vereinbar mit der Atomgruppirung I, bei welcher in Folge der Nachbarschaft von Carbonyl 2 Methylengruppen dem Angriff des Amylnitrits zugänglich sind[2]), und es sprechen daher die Ergebnisse obiger Versuche zu Gunsten der Formel II.



Ernst Fussenegger: Ueber Chinotoxin.

Das Chinotoxin ist das dem Cinchotoxin entsprechende Aufspaltungsproduct des Chinins. W. v. Miller und Rohde erhielten dasselbe, als sie, entsprechend der Darstellung des Cinchotoxins, eine verdünnt essigsaure Lösung von Chinin andauernd kochten[3]). Eine genauere Untersuchung des Productes stand jedoch bisher noch aus, und so wurde mir der Auftrag, diese Lücke auszufüllen.

[1]) W. v. Miller und Rohde, diese Berichte 28, 1070.
[2]) Vgl. die Erfahrungen Willstätter's bei der Einwirkung von Amylnitrit auf Tropinon, diese Berichte 30, 2698 u. ff.
[3]) W. v. Miller und Rohde, diese Berichte 28, 1058.

I. Darstellung des Chinotoxins.

100 g Chinin werden mit 200 g 50-procentiger Essigsäure und 1200 g Wasser in Lösung gebracht und die Lösung 32—34 Stdn. im Schwefelsäurebade am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Nach erfolgter Abkühlung wird die klare, röthlich-braune Lösung mit Natronlauge übersättigt und das ausfallende, bräunliche Oel mit Aether ausgeschüttelt. Die schwach gelb gefärbte, ätherische Lösung wird sodann sorgfältig mit Pottasche getrocknet, von unverändert gebliebenem, beim Trocknen der ätherischen Lösung sich in colloïdalem Zustande abscheidendem Chinin abfiltrirt und der Aether abdestillirt. Das Chinotoxin hinterbleibt hierbei als ein gelblich-braunes Oel, das auch nach sorgfältiger Reinigung mittels seines gut krystallisirenden, oxalsauren oder weinsauren Salzes bisher nicht krystallisirt erhalten werden konnte. In allen übrigen Punkten bildet es jedoch das vollständige Analogon des Cinchotoxins, insbesondere hinsichtlich der in ihm enthaltenen Imidogruppe, seiner Fähigkeit zur Bildung basischer, durch eine intensiv rothgelbe Farbe ihrer Salze ausgezeichneter Hydrazone, durch sein Vermögen, im Gegensatz zu Chinin und Cinchonin mit Natrium und Amylnitrit eine Isonitrosoverbindung zu geben, sowie bezüglich gewisser Farbenerscheinungen, von denen die mit alkalischer Diazobenzolsulfosäure eintretende Purpurfärbung schon von W. v. Miller und Rohde[1]) erwähnt ist, während eine nicht minder charakteristische Farbenreaction mit nitrothiophenhaltigem Nitrobenzol, die ebenfalls in einer Purpurfärbung besteht, in der vorstehenden Mittheilung des Hrn. Dr. Brunner beschrieben ist.

Da die Darstellung des Chinotoxins nach dem von W. v. Miller und Rohde aufgefundenen Verfahren ziemlich viel Zeit erfordert, und die genannten Forscher nachgewiesen haben, dass das durch Schmelzen von Cinchoninbisulfat innerhalb weniger Minuten entstehende Cinchonicin Pasteur's mit Cinchotoxin identisch ist, so schien es mir wünschenswerth, sicher zu stellen, dass das nämliche Verhältniss auch zwischen Chinotoxin und Chinicin besteht. Meine nächste Aufgabe bestand daher in der Darstellung von Chinicin.

II. Darstellung von Chinicin.

Pasteur[2]) gewann das Chinicin durch Schmelzen des mit wenig Wasser versetzten, trocknen Chininbisulfates. Da in diesem Falle aber Temperaturen von 160° und darüber nothwendig sind und leicht vollständige Zersetzung des gebildeten Chinicinbisulfates eintritt, so verfuhr ich ähnlich wie Hesse[3]), indem ich die durch Eintragen von

[1]) W. v. Miller und Rohde, diese Berichte 28, 1058.
[2]) Pasteur, Jahresber. f. Chem. 1853, 473.
[3]) Hesse, Ann. d. Chem. 178, 245.

100 g Chinin in die theoretische Menge mässig verdünnter Schwefelsäure gewonnene Lösung von Chininbisulfat in einer Schale bis zur Bildung einer Krystallhaut eindampfte, dann in einen Erlenmeyer-Kolben von möglichst grosser Basis einfüllte und unter beständigem Absaugen der Wasserdämpfe im Oelbade auf 140—150° erhitzte. Das hierbei zunächst zu einem Krystallkuchen erstarrende Chininbisulfat schmilzt nach einiger Zeit zu einer braunen Masse und geht dabei in das isomere Chinicinbisulfat über. Hat das Schmelzen 1—2 Stdn. angedauert, so ist die Umwandlung vollendet. Man zersetzt dann das mit Wasser in Lösung gebrachte Reactionsproduct durch überschüssige Natronlauge und isolirt die freie Base, die wie das Chinotoxin ölig zur Abscheidung kommt, in der für Letzteres angegebenen Weise. Das so in einer Ausbeute von 60—70 pCt. entstehende Chinicin zeigt alle Eigenschaften des Chinotoxins und ist, wie dies nach den beim Cinchotoxin und Cinchonicin gemachten Erfahrungen nicht anders zu erwarten war, mit Chinotoxin vollständig identisch. Bei meinen weiteren Darstellungen dieses Körpers habe ich daher der Zeitersparniss wegen immer das Verfahren von Pasteur angewendet, und die meisten folgenden Versuche sind mit derart dargestelltem Material ausgeführt worden.

III. Hydrazon des Chinotoxins.

Da die mit gewöhnlichem Phenylhydrazin ausgeführten Versuche, die in der von W. v. Miller und Rohde für das Hydrazon des Cinchotoxins vorgeschriebenen Weise angestellt wurden[1]), zu amorphen Hydrazonen führten, so verwendete ich bei meinen weiteren Versuchen das eine grössere Krystallisationsfähigkeit des gewünschten Derivates versprechende *p*-Bromphenylhydrazin. Dasselbe wurde zusammen mit der theoretischen Menge Chinotoxin in verdünnter Essigsäure gelöst und die in Folge der eintretenden Hydrazonbildung rasch roth werdende Lösung zur Vollendung der Reaction etwa 3 Stdn. auf 60—70° erwärmt.

Die nunmehr tief rothbraun gewordene Reactionsflüssigkeit wurde nach dem Erkalten in überschüssige, verdünnte Natronlauge gegossen. Unter einem Farbenwechsel in Hellgelb fiel hierbei ein flockiger, sich beim Schütteln harzig zusammenballender Niederschlag aus. Derselbe wurde mit viel Aether aufgenommen, die ätherische Lösung von den zurückgebliebenen Schmieren abgegossen und nach dem Waschen mit Wasser mit Aetzkali getrocknet. Sobald ein gewisser Grad von Trockenheit erreicht war, wurde die ätherische Lösung trübe und begann ein gelbes Pulver fallen zu lassen. Sie wurde nun sofort durch ein Faltenfilter gegossen und dann ruhig stehen gelassen, wobei als-

[1]) W. v. Miller und Rohde, diese Berichte 28, 1067.

bald eine Ausscheidung von feinen, gelben, glänzenden Nädelchen eintrat. Leider entwickelte sich aber die Krystallisation beim weiteren Stehen nicht einheitlich, indem sich den Nädelchen rasch dicke, concentrisch gebaute, gelbe Wärzchen und später ebenso gebaute weisse Wärzchen beimischten. Ausserdem fiel bei längerem Stehen noch ein harziges, braunes Oel aus.

Die Trennung der erhaltenen, verschiedenartigen Krystallisate erwies sich nur auf mechanischem Wege theilweise durchführbar, da Versuche, durch fractionirte Krystallisation zum Ziele zu kommen, trotz Anwendung der verschiedensten Lösungsmittel stets nur ölige Abscheidungen ergaben, welche erst nach längerer Zeit erstarrten und keine Gewähr der Einheitlichkeit boten. Es wurde daher schliesslich so verfahren, dass die ziemlich gross ausgebildeten gelben Wärzchen, welche das Hauptproduct bilden und sich am leichtesten isoliren lassen, sorgfältig ausgelesen und sodann mit Aether gewaschen wurden. Sie zeigten nach dieser Behandlungsweise den Schmp. 141° und wurden, da sie sich nicht umkrystallisiren liessen, direct der Analyse unterworfen.

$C_{26}H_{29}N_4OBr$. Ber. C 62.3, H 5.88, N 11.3, Br 16.2.
Gef. » 61.9, » 6.20, » 11.5, » 16.3.

Somit liegt in den isolirten Wärzchen thatsächlich ein Hydrazon von der theoretisch geforderten Zusammensetzung vor, mit welchem die daneben gebildeten, feinen, gelben Nädelchen, die ebenfalls ein Hydrazon darstellen und einen beiläufig 15—20° höheren Schmelzpunkt haben, vielleicht geometrisch isomer sind.

Die ausserdem auftretenden weissen Wärzchen konnten in Folge ihrer schweren Isolirbarkeit und ihrer geringen Menge nicht näher untersucht werden; doch sei erwähnt, dass W. v. Miller und Rohde nach einer Privatmittheilung des Hrn. Dr. Rohde bei der Darstellung des Hydrazons aus Cinchotoxin ebenfalls öfters Krystallisationen erhalten haben, welche neben gelben Warzen, weisse, von sonst ganz gleichem Habitus eingestreut enthielten, sodass die von mir beobachtete Erscheinung nicht isolirt dasteht.

IV. Einwirkung von salpetriger Säure auf Chinotoxin.

Dieselbe führt zu 2 Producten:

1. Zu einem in Alkali unlöslichen, beim Erwärmen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure Dämpfe von salpetriger Säure[1]) entwickelnden Körper, welcher nach seiner Zusammensetzung und seinem Verhalten als Nitrosoverbindung des Chinotoxins aufgefasst werden muss und

[1]) Durch die Einwirkung der frei werdenden salpetrigen Säure auf die Bromwasserstoffsäure wird gleichzeitig Brom gebildet.

2. zu einem in Alkali löslichen, in geringerer Menge entstehenden Product, welches nach Zusammensetzung und Verhalten neben der Nitrosogruppe noch eine Isonitrosogruppe enthält.

Zur Gewinnung dieser beiden Körper löst man 1 Th. Base in der zur Bildung des 2-fach sauren Salzes genügenden Menge Salzsäure, verdünnt die Lösung mit 10 Th. Wasser und fügt unter Kühlung eine ebenfalls verdünnte Lösung der 1 Mol. entsprechenden Menge Natriumnitrit hinzu.

Die Reaction beginnt unter Trübung der Flüssigkeit und Abscheidung eines gelben Harzes, dem sich später ein gelblicher, aus kleinen, drusenförmig gestellten Nädelchen bestehender Körper beimischt. Man lässt die Flüssigkeit über Nacht stehen, giesst sie dann von der Ausscheidung ab und wiederholt die Behandlung mit salpetriger Säure noch 1—2-mal, so lange noch Fällungen entstehen. Dieselben werden alsdann vereinigt, mit Wasser gewaschen und zur Trennung der darin vorhandenen Nitroso- und Nitrosoisonitroso-Verbindung so lange gleichzeitig mit Aether und Natronlauge geschüttelt, bis Alles in Lösung gegangen ist. Trennt man hierauf die ätherische Schicht ab, trocknet dieselbe über Aetzkali, bis eben eine Abscheidung von Nädelchen beginnt, und filtrirt nun rasch, so erhält man beim Abdestilliren des Aethers auf die Hälfte seines Volumens die sonst nur schwierig krystallisirende Nitrosoverbindung in gelblichen Nädelchen. Durch Umkrystallisiren aus Gemischen von Aceton und Ligroïn oder Benzol und Ligroïn kann dieselbe dann vollends gereinigt werden und bildet in diesem Zustande farblose Nädelchen vom Schmp. 144°.

$C_{26}H_{29}N_5O_2$. Ber. C 67.90, H 6.50, N 14.89.
Gef. » 67.74, » 7.02, » 12.20.

Die Nitrosoverbindung löst sich beim Erwärmen in Säuren und hat daher noch schwach basische Eigenschaften. Wie vorauszusetzen war, giebt sie die Liebermann'sche Nitrosoreaction. Löst man sie in 50-proc. Essigsäure auf und erwärmt dann diese Lösung mit der 1 Mol. entsprechenden Menge Phenylhydrazin auf dem Wasserbade, so tritt rasch eine intensive Rothfärbung ein, und nach einiger Zeit trübt sich die Lösung unter Abscheidung eines dunklen, beim Erkalten fest werdenden Oeles. Weitere Mengen des nämlichen Productes werden erhalten, wenn man die über dem Oel stehende Flüssigkeit in überschüssige Natronlauge giesst. Dass beide Producte identisch sind, ergiebt sich daraus, dass sie beim Umkrystallisiren aus Alkohol in ganz gleichartigen Krystallen vom Schmp. 140° erhalten werden, und zwar weisen die Ergebnisse der Analysen darauf hin, dass das Hydrazon der Nitrosoverbindung vorliegt.

$C_{26}H_{29}N_5O_3$. Ber. C 70.4, H 6.55, N 15.80.
Gef. » 70.1, » 6.70, » 16.02.

Die Nitroso-Isonitroverbindung des Chinotoxins erhält man durch Fällen ihrer alkalischen Lösung (vergl. oben) mit Essigsäure als feines, leichtes, grauweisses Pulver, welches, aus Alkohol umkrystallisirt, in grossen, wasserklaren Prismen vom Schmp. 186° erhalten wird. Die Lösung der Verbindung in Alkalien ist gelb.

$C_{20}H_{22}N_4O_4$. Ber. C 62.80, H 5.7, N 14.60.
Gef. » 62.65, 62.58, » 6.1, 5.81, » 15.09.

V. Methylirung des Chinotoxins.

Die Analogie zwischen Cinchotoxin und Chinotoxin erfordert, dass bei der Methylirung des Chinotoxins in erster Phase das Methylchinin von Claus und Mallmann[1]), in zweiter Phase das Jodmethylat des Methylchinins entsteht. Es war demnach eine wichtige Aufgabe, diesen Process zu realisiren. Je nach den eingehaltenen Bedingungen verläuft derselbe etwas verschieden.

Wird eine Lösung von Chinotoxin in Chloroform mit überschüssigem Jodmethyl versetzt, so tritt nach einiger Zeit eine schmierige Abscheidung ein, die beim Durchschütteln der Reactionsflüssigkeit mit Sodalösung und Zusatz von Aether vollständig in Lösung geht. Von der Aether-Chloroform-Schicht getrennt, lässt die dunkelbraun gefärbte Lösung nach kurzer Zeit von selbst einen weissen, aus feinen Nädelchen bestehenden Körper fallen, der sich aus Wasser leicht umkrystallisiren lässt und dadurch scharf charakterisirt ist, dass er nach theilweisem, bei etwa 100° unter Bläschenbildung erfolgendem Schmelzen wieder fest wird und dann erst bei 180° schmilzt. Der nämliche Körper krystallisirt aus der gelb gefärbten Aether-Chloroform-Lösung aus, nachdem dieselbe mit Aetzkali sorgfältig getrocknet ist. Daneben aber enthält die Aether-Chloroform-Lösung noch eine zweite Substanz, die in Form eines syrupösen Oeles zurückbleibt, wenn man die Lösung so lange concentrirt, bis keine Ausscheidungen des krystallisirten Körpers erfolgen, und darauf abdestillirt.

Wählt man bei der Methylirung Aether als Lösungsmittel, so findet, wenn die Lösung des Chinotoxins sehr concentrirt ist, nach Zugabe des Jodmethyls alsbald ein vollständiges Erstarren der ganzen Flüssigkeit statt. Bei der Aufarbeitung der Reactionsmasse resultiren jedoch dieselben Producte wie vorher. Verfährt man aber bei der Aufarbeitung so, dass man die Reactionsflüssigkeit — die bei grösserer Concentration event. zuerst mit Aether verdünnt werden muss — statt mit Sodalösung mit Wasser ausschüttelt und erst die wässrige Lösung mit Alkalicarbonat übersättigt, so erhält man von dem krystallisirten Körper nur Spuren, während das syrupöse Oel als nahezu alleiniges Reactionsproduct auftritt.

[1]) Claus und Mallmann, diese Berichte 14, 79.

Ich will gleich hier vorausschicken, dass das Oel nichts anderes ist, als das Methylchinin, welches auch von Claus und Mallmann eben in syrupöser Form erhalten wurde, und dass der bei 180° schmelzende krystallisirte Körper dessen Jodmethylat vorstellt. Dass das Letztere bei dem dritten Verfahren nur in ganz kleiner Menge entsteht, ist wohl so zu deuten, dass durch die Ausschüttelung der Reactionsflüssigkeit mit Wasser das in der Form von jodwasserstoffsaurem Salz vorhandene Methylchinin, von dem im Aether bleibenden überschüssigen Jodmethyl getrennt wird und daher bei seiner Abscheidung durch Carbonat vor der weiteren Addition von Jodmethyl bewahrt bleibt. Bei der directen Ausschüttelung der Reactionsflüssigkeit mit Sodalösung, wie sie bei den Versuchen 1 und 2 stattfand, befindet sich dagegen das aus seinem jodwasserstoffsauren Salz abgeschiedene Methylchinin in Gegenwart von noch vorhandenem überschüssigem Jodmethyl. Es wird also in diesem Falle die Bildung von Jodmethylat sehr begünstigt, wodurch natürlich die Ausbeute an freiem Methylchinin herabgesetzt wird.

Der Beweis für die Identität der von mir erhaltenen Producte mit Methylchinin, resp. dessen Jodmethylat ergiebt sich aus der Thatsache, dass einerseits die syrupöse Substanz beim Behandeln mit Jodmethyl in allen Fällen glatt in das bei 180° schmelzende Product übergeführt werden konnte, andrerseits aber dieses mit einem aus Methylchinin dargestellten Jodmethylat identisch war. Mit besonderer Schärfe ergab sich die Identität dadurch, dass sowohl das Jodmethylat aus Chinotoxin wie das Jodmethylat aus Methylchinin je nach den Bedingungen wasserhaltig oder wasserfrei krystallisiren. In der wasserhaltigen Form, mit 1 Mol. Krystallwasser, erhält man das Product beim Umkrystallisiren aus Wasser oder aus 96-procentigem Alkohol und findet dann, dass dasselbe vor der eigentlichen, bei 180° erfolgenden Schmelzung, gegen 100° eine theilweise Verflüssigung unter Bläschenbildung erfährt[1]).

Wasserfrei erhält man dagegen das Jodmethylat bei der Krystallisation aus trocknem Aether oder Chloroform, und dann schmilzt dasselbe ohne vorherige Schmelzerscheinungen bei 180°. Den von Claus und Mallmann zu 215—218° angegebenen Schmelzpunkt für das Jodmethylat des Methylchinins konnte ich unter keiner Bedingung erhalten und muss denselben als falsch bezeichnen.

$C_{21}H_{29}N_2O_2J$ (wasserfreies Jodmethylat).

Ber. C 55.0, H 6.04, N 5.83, J 26.4.
Gef. » 55.0, » 6.20, » 6.00, » 26.9.

$C_{21}H_{29}N_2O_2J + H_2O$ (wasserhaltiges Jodmethylat).

Ber. C 53.0, H 6.20, N 5.62.
Gef. » 52.8, » 6.48, » 5.87.

[1]) Erhitzt man das wasserhaltige Jodmethylat sehr langsam, so tritt die Bläschenbildung bei 100° wegen vorheriger Wasserabgabe nicht ein.

VI. Darstellung von Isonitrosochinotoxin.

Dieselbe wurde in ähnlicher Weise durchgeführt wie die Darstellung des Isonitrosocinchotoxins[1]).

30 g Chinotoxin wurden in einer Lösung von 2.1 g Natrium in 130 g absolutem Alkohol aufgelöst, zu der dunkelgelben Lösung unter Kühlung 10 g Amylnitrat tropfenweise zugegeben und dieses Reactionsgemisch gut verschlossen 12—24 Stunden bei einer 10° nicht überschreitenden Temperatur stehen gelassen. Nach Verlauf dieser Zeit hatte sich aus der dunkel gewordenen Flüssigkeit stets eine kleine Menge von gelben, stark glitzernden Nädelchen ausgeschieden, welche an der Luft rasch zerflossen und sich deshalb einer näheren Untersuchung wenig zugänglich erwiesen. Nach ihrem ganzen Verhalten, sowie nach den von Claisen bei Einwirkung von Natriumäthylat auf Gemische von Säureestern und Ketonen gemachten Erfahrungen, dürfte es jedoch ausser Zweifel sein, dass sie die Natriumverbindung des Isonitrosochinotoxins darstellen.

Die freie Isonitrosoverbindung habe ich auf zwei verschiedenen Wegen erhalten.

Das erste Verfahren bestand darin, dass ich die von den oben erwähnten Kryställchen abfiltrirte Flüssigkeit nach dem Verdünnen mit Wasser behufs Entfernung des bei der Reaction entstandenen Amylalkohols mit Aether ausschüttelte, dann den noch vorhandenen Aethylalkohol durch Destillation im Vacuum bei möglichst niederer Temperatur entfernte und nun einen lebhaften Strom von Kohlensäure in die Flüssigkeit leitete. Hierbei scheidet sich die freie Isonitrosoverbindung nach einiger Zeit als ein flockiger, gelblich weisser Körper ab, dessen Reinigung mir lange Zeit grosse Mühe machte. Endlich gelang es mir, das Product dadurch in eine analysenreine Form zu bringen, dass ich eine Lösung desselben in 1 Theil Alkohol mit 5 Theilen Benzol versetzte und die Flüssigkeit ruhig stehen liess. Unter diesen Bedingungen krystallisirt die Verbindung in gelblichen, concentrisch gebauten Wärzchen, welche bei 168—170° schmelzen. Die Analyse derselben beweist, dass in ihnen die gewünschte Isonitrosoverbindung vorlag:

$C_{20}H_{22}N_2O_3$. Ber. C 67.90, H 6.50, N 11.88.
Gef. » 67.81, » 6.93, » 11.92.

Der zweite Weg der mich zur freien Isonitrosoverbindung führte, war der folgende:

Die wie oben mit Wasser verdünnte Flüssigkeit wurde durch Destillation im Vacuum von der grössten Menge Alkohol bei niederer

[1]) Vergl. die vorstehende Arbeit von Brunner.

Temperatur befreit und nun zu dem Reactionsgemisch soviel Salzsäure gegeben, als zur Bildung des 2-fach sauren Salzes der in Lösung befindlichen Base erforderlich ist. Zu dieser Lösung wurde essigsaures Natrium im Ueberschuss gesetzt und dadurch wie beim Isonitrosocinchotoxin[1]) eine gegen essigsaures Natrium stabile Salzsäureverbindung erhalten, die durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol in grossen tafelförmigen Krystallen vom Schmp. 244° erhalten werden konnten.

$C_{20}H_{23}N_3O_3.HCl$ Ber. C 61.64, H 6.13, N 10.79, Cl 9.11.
Gef. » 61.39, » 6.46, » 11.10, » 9.12.

Wurde diese Verbindung in möglichst wenig absolutem Alkohol suspendirt und hierauf die 1 Mol. entsprechende Menge Natriumäthylat hinzugefügt, so trat wie beim Isonitrosocinchotoxin[1]) Zersetzung der Salzsäureverbindung unter Abscheidung von Kochsalz ein. Da ich aber statt Aether, bezw. Petroläther[1]) Alkohol bei meinen Versuchen angewendet hatte, so blieb die freie Base grösstentheils gelöst und musste durch Eingiessen der Reactionsflüssigkeit in Wasser zur Abscheidung gebracht werden. Ich erhielt das Isonitrosochinotoxin auf diese Weise, wie beim ersten Versuch, in gelblichweissen amorphen Flocken, die durch Lösen in Alkohol und Versetzen dieser Lösung mit 5 Theilen Benzol in die beschriebenen, gelblichen, concentrisch gebauten Wärzchen vom Schmp. 168—170° übergeführt werden konnten. Mit nitrothiophenhaltigem Nitrobenzol gaben beide Producte die für starke Basen mit freier Imidogruppe charakteristische Purpurfärbung[1]).

Die oben beschriebene Salzsäureverbindung des Isonitrosochinotoxins ist ebenso wie die analoge Verbindung des Isonitrosocinchotoxins der Typus einer ganzen Reihe entsprechender salzartiger Verbindungen. Ich habe von diesen Verbindungen, ausser der Salzsäureverbindung, auch noch die Schwefelsäure-, Salpetersäure- und Essigsäure-Verbindung dargestellt — erstere beiden, indem ich die freie Base in Schwefelsäure, bezw. Salpetersäure löste und dann überschüssiges essigsaures Natrium hinzufügte, letztere, indem ich zur Lösung der Base in Natronlauge Essigsäure bis eben zur Lösung der primär ausfallenden freien Base setzte. In sämmtlichen Fällen fielen die betreffenden Verbindungen nach kurzer Zeit als weisse, krystallinische Niederschläge aus, welche die Reaction mit nitrothiophenhaltigem Nitrobenzol nicht gaben. Die Essigsäureverbindung habe ich analysirt und dabei bestätigt gefunden, dass derselben, wie der Salzsäureverbindung, die empirische Zusammensetzung eines einfach sauren Salzes zukommt.

$C_{20}H_{23}N_3O_3 + CH_3.COOH$. Ber. C 63.92, H 6.54, N 10.17.
Gef. » 63.63, » 6.37, » 10.31.

[1]) Vergl. die Arbeit des Hrn. Brunner.

VII. Anlagerung von Jodmethyl an Isonitrosochinotoxin.

Versetzt man Isonitrosochinotoxin in Chloroformlösung mit überschüssigem Jodmethyl und lässt dieses Gemisch in einem verschlossenen Gefäss stehen, so findet nach kurzer Zeit Abscheidung eines gelblich gefärbten, öligen Körpers statt, der beim Schütteln zu einer krystallinischen Masse erstarrt.

Das Product schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Methylalkohol bei 175° und besitzt die Zusammensetzung eines aus 1 Mol. Isonitrosochinotoxin und 1 Mol. Jodmethyl entstandenen Additionsproductes.

$C_{21}H_{25}N_3O_3J$. Ber. C 50.9, H 5.25, N 8.4, J 25.60.
Gef. » 50.7, » 5.50, 8.7, » 25.77.

Wie beim Isonitrosocinchotoxin ist dasselbe aber kein jodwasserstoffsaures Salz, sondern ein gegen kohlensaure und ätzende Alkalien vollkommen resistentes Product, das sehr wahrscheinlich ein Jodmethylat darstellt.

Völliger Parallelismus mit den Verhältnissen beim Isonitrosocinchotoxin besteht nun auch hinsichtlich der Ergebnisse, die man bei der Abspaltung von Jodwasserstoff aus dem Jodmethyladditionsproduct des Isonitrosochinotoxins erhält.

Um diese Abspaltung durchzuführen, verfährt man am besten so, dass man das Jodmethylat in Aether suspendirt, eine 2 At. Natrium äquivalente Menge Natriumäthylat in absolut alkoholischer Lösung hinzufügt und die resultirende rothe Flüssigkeit etwa 3 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt. Nach dieser Zeit ist die Abspaltung des Jodwasserstoffs beendet. Man schüttelt dann die Reactionsflüssigkeit mit Wasser durch, trennt die Aetherschicht ab und fällt die gebildete Base aus ihrer so erhaltenen, wässrig-alkalischen Auflösung durch Einleiten von Kohlensäure.

Leider gelang es ebensowenig wie in dem analogen Fall beim Isonitrosocinchotoxin[1]), die freie Base selbst, die einen gelblichen, amorphen, zwischen 90—100° schmelzenden Körper von den allgemeinen Eigenschaften einer Isonitrosoverbindung darstellt, in einer zu ihrer Identificirung brauchbaren Form zu gewinnen. Dagegen ist das Jodmethylat, das man aus der Base erhält, wenn man eine Lösung derselben in Chloroform mit überschüssigem Jodmethyl stehen lässt, ein wohldefinirtes Product, das scharf bei 169—170° schmilzt und durch seine der Formel $C_{22}H_{25}N_3O_3J$ entsprechende Zusammensetzung mit Sicherheit anzeigt, dass die Base, aus der es entsteht, die empirische Zusammensetzung eines methylirten Isonitrosochinotoxins hat.

$C_{22}H_{25}N_3O_3J$. Ber. C 51.80, H 5.50, N 8.25, J 24.90.
Gef. » 51.67, » 5.98, » 8.50. » 25.03.

[1]) Vgl. die Ergebnisse des Hrn. Brunner.

Die Darstellung des letztgenannten, zum Vergleich nöthigen Productes wurde wie die Darstellung des Isonitrosochinotoxins durchgeführt.

15 g Methylchinin[1]) wurden in der eben ausreichenden Menge absolutem Alkohol gelöst, hierzu die für die Bildung der Natriumverbindung des Methylchinins nöthige Menge einer absolut alkoholischen Natriumäthylatlösung gegeben (Gehalt an Natrium: 1.07 g) und die nunmehr intensiv gelb gewordene Flüssigkeit mit der berechneten Menge Amylnitrit versetzt (5.2 g). Das rasch roth werdende Reactionsgemisch blieb in gut verschlossenem Gefäss bei Kellertemperatur über Nacht stehen, dann wurde es mit Wasser verdünnt, durch Ausäthern, bezw. Vacuumdestillation vom Amyl- und Aethyl-Alkohol befreit[2]) und hierauf durch Einleiten von Kohlensäure die Isonitrosobase zur Ausfällung gebracht.

Wie nach den Ergebnissen beim Isonitrosocinchotoxin zu erwarten war, zeigte diese Base nach Aussehen, Schmelzpunkt und allgemeinem Verhalten durchaus den Charakter der Base aus dem Jodmethylat, und diese Uebereinstimmung trat dadurch noch mehr hervor, dass nicht nur das Jodmethylat aus dem Isonitrosomethylchinin vollkommen die Eigenschaften des Jodmethylats der anderen Base theilt, sondern dass auch zwei Salpetersäureverbindungen, die durch Lösen der Basen in Salpetersäure und nachheriges Uebersättigen dieser Lösungen mit überschüssigem essigsaurem Natrium in krystallisirter Form erhalten werden konnten[3]), denselben Schmelzpunkt (175°) und dasselbe allgemeine Verhalten zeigen.

Hiernach kann nun kaum noch ein Zweifel bestehen, dass die Uebereinstimmung beider Basen keine bloss zufällige ist, sondern auf Identität beruht, und es wird dadurch in hohem Grade wahrscheinlich, dass die Bildung der in den vorstehenden Mittheilungen beschriebenen abnormen Jodmethylate und der durch Abspaltung von Jodwasserstoff daraus entstehenden Methylbasen auf umgekehrten, unter Wasserstoffverschiebung verlaufenden Processen beruht[4]).

Analyse des Jodmethylates aus der Isonitrosoverbindung des Methylchinins.

$C_{21}H_{28}N_3O_3J$. Ber. C 51.8, H 5.5, N 8.25, J 24.9.
Gef. » 51.7, » 6.0, » 8.48, » 25.4.

[1]) Vgl. Claus und Mallmann, diese Berichte 14, 79.

[2]) Vgl. die oben beschriebene Darstellung des Isonitrosochinotoxins.

[3]) Vermuthlich sind diese Verbindungen Analoga der oben erwähnten, abnormen, zuerst beim Isonitrosocinchotoxin beobachteter, salzartigen Verbindungen, und es ist daher zu erwarten, dass man aus den oben zum Vergleich stehenden Basen noch andere derartige Verbindungen wird erhalten können.

[4]) Vgl. die vorstehenden Mittheilungen von W. v. Miller und Rohde.

583. R. Hirsch: Nitrosulfosalicylsäure.

[Vorgetragen in der Sitzung vom 23. Juli von Hrn. R. Hirsch.]

(Eingegangen am 25. November.)

Durch Nitriren der Salicylsäure wurden zwei Nitrosalicylsäuren erhalten[1]), deren Constitution feststeht, da sie sowohl aus *o*- und *p*-Nitrophenol dargestellt, als auch durch Erhitzen in diese übergeführt werden können. Beim Sulfiren der Salicylsäure entstehen angeblich ebenfalls zwei Isomere, deren Constitution aber nicht festgestellt ist. Wenn es gelang, durch Sulfiren der Nitrosalicylsäure dieselben Verbindungen zu erhalten, wie durch Nitriren der Sulfosäuren, so war die Constitution der Letzteren dadurch nachgewiesen.

Eine Nitrosulfosalicylsäure ist von M. Mandt[2]) durch Erhitzen der von dem *p*-Nitrophenol sich ableitenden *a*-Nitrosalicylsäure mit rauchender Schwefelsäure erhalten worden. Diese Säure giebt ein in haarfeinen, gelben Nadeln krystallisirendes basisches Calcium- und Baryum-Salz mit 12 Molekülen Krystallwasser; sie wurde in eine Amidosulfosalicylsäure übergeführt, die von einer durch Sulfiren der *a*-Amidosalicylsäure erhaltenen verschieden war.

Ueber Nitrirung der Sulfosalicylsäure liegt nur eine Notiz des Entdeckers[3]) der Letzteren vor, nach welcher sie weder mit verdünnter, noch mit concentrirter Salpetersäure beim Erhitzen eine Zersetzung erleidet.

Diese Angabe war immerhin als unwahrscheinlich zu bezeichnen, und eine Nachprüfung ergab deren Unrichtigkeit. Im Folgenden theile ich die Beobachtungen mit, welche bei der Darstellung der Sulfo- und Nitro-Salicylsäuren gemacht wurden und von den bisherigen abweichen:

Sulfosalicylsäure.

10 Theile Salicylsäure wurden mit 50 Theilen concentrirter Schwefelsäure verrieben und im siedenden Wasserbade erhitzt. Nach wenigen Minuten ist Alles gelöst, und nach etwa ½ Stunde erstarrt die Schmelze zu einem dicken Brei, wobei die Temperatur auf 108—109° steigt. Durch Abpressen oder Absaugen lässt sich der grösste Theil der überschüssigen Schwefelsäure entfernen: Sulfosäure ist darin nicht in nennenswerthen Mengen erhalten.

Wird der Rückstand oder auch die ganze Schmelze in eine fast gesättigte Kochsalzlösung eingetragen — im ersteren Falle auf 10 Theile Salicylsäure ca. 200, im letzteren ca. 400 Theile Salzlösung —, so scheidet sich die gebildete Sulfosäure fast vollständig ab. Sie kann aus

[1]) Hübner, Ann. d. Chem. 193, 6. [2]) Diese Berichte 10, 1701.
[3]) Mendius, Ann. d. Chem. 103, 45.

concentrirter Kochsalzlösung umkrystallisirt werden; sie lässt sich auch aus sehr wenig Wasser krystallisiren, was Mendius nicht gelungen ist.

Von den Salzen der Salfosalicylsäure krystallisirt besonders schön und leicht mit 2 Molekülen Krystallwasser in derben Nadeln oder Säulen das Kaliumsalz, das sich in Wasser sehr leicht, in Alkohol fast garnicht löst. Es ist daher am besten aus verdünntem Alkohol zu krystallisiren. Durch successiven Zusatz von Alkohol zu der gesättigten wässrigen Lösung lässt sich eine Reihe von Krystallisationen des Salzes ausscheiden, deren Habitus sich ändert. Werden die verschiedenen Fractionen aber für sich umkrystallisirt, so wird immer wieder dasselbe Salz erhalten.

Aus diesem Grunde ist es mir sehr wahrscheinlich, dass auch die Beobachtung des von Ira Remsen[1]) beschriebenen Kaliumsalzes, welches in den letzten Mutterlaugen gefunden wurde, und sich durch den Krystallwassergehalt von dem gewöhnlichen Kaliumsalz unterscheidet (es enthält $1^1/_2$ Moleküle Wasser), auf nichts Anderem beruht, als auf einer etwas abweichenden Krystallform. Denn es ist mir nicht gelungen, auch wenn ich dem etwas umständlichen Verfahren Remsen's folgte, ein anderes Salz zu erhalten; Aenderungen in der Sulfirung ergaben auch kein anderes Resultat. Ich glaube daher, dass bei der von mir angegebenen Weise der Sulfirung nur eine Sulfosalicylsäure gebildet wird, und dass die zweite Säure so lange aus der Literatur zu streichen ist, bis ein sicheres Darstellungsverfahren dafür angegeben wird.

Nitrosalicylsäuren.

Die von Hübner angegebenen Verfahren der Darstellung von Nitrosalicylsäuren (Nitrirung in Eisessig oder Einwirkung der Dämpfe von Stickstoffdioxyd auf eine Lösung von Salicylsäure in Eisessig) sind ebenso wenig zweckmässig, wie die von ihm angegebenen Trennungsverfahren: eine fast quantitative Ausbeute und glatte Trennung giebt das folgende Verfahren:

100 g Salicylsäure werden in der Kälte in 300 g conc. Schwefelsäure eingetragen, dann wird auf 0° abgekühlt und ein Gemisch von 90 g Salpetersäure (44°) und 270 g Schwefelsäure in Portionen von 5 ccm dazugegeben.

Die Temperatur steigt jedesmal um circa 7° und soll während der Nitrirung 10° nicht überschreiten; die suspendirte Salicylsäure geht allmählich in Lösung, und gegen Ende der Operation (das man auch daran erkennt, dass ein Zusatz der Nitrirungssäure keine erhebliche Temperatursteigerung mehr zur Folge hat) scheidet sich die gebildete Nitrosalicylsäure fast vollständig ab, sodass ein dicker Brei

[1]) Ann. d. Chem. 179, 107.

erhalten wird, der zur Beendigung der Reaction noch eine Stunde sich selbst überlassen wird. Die überschüssige Schwefelsäure wird durch Absaugen und Abpressen soweit als möglich entfernt, der Rückstand mit 2 L Wasser ausgekocht, siedend heiss filtrirt und das Auskochen noch einmal wiederholt.

Der Rückstand ist fast reine *a*-(*m*)-Nitrosalicylsäure; er wird in dem zehnfachen Gewicht Eisessig in der Wärme gelöst und beim Erkalten in derben, wohlausgebildeten, flächenreichen und glänzenden Krystallen erhalten. Noch vor dem vollständigen Erkalten wird die Mutterlauge von den Krystallen abgegossen, und in ihr werden die aus der wässrigen Lösung beim Erkalten ausgeschiedenen Nadeln aufgelöst. In die noch warme Lösung bringt man einige Krystalle der *a*-Nitrosäure und trennt wieder die Mutterlauge, sobald neben den derben Krystallen dieser Säure feine Nadeln in grösserer Menge sich ausscheiden. Das dann noch sich Abscheidende ist eine Doppelverbindung der *o*-(*m*)-Nitrosalicylsäure mit Essigsäure, welche schon beim Liegen an der Luft die Essigsäure rasch verliert. Die Krystallisation aus ca. 5 Theilen Eisessig kann zur Erzielung grösserer Reinheit noch einmal wiederholt werden.

Den Schmelzpunkt der *a*-Nitrosalicylsäure fand ich bei 230°. 10 g Säure, mit 20 g Schwefelsäure und 40 g Alkohol drei Stunden gekocht, liefern glatt den in schönen langen Nadeln krystallisirenden Ester der Säure vom Schmp. 93°.

Der Schmelzpunkt der *o*-Nitrosalicylsäure liegt, wenn sie durch längeres Erwärmen ganz von der Essigsäure befreit ist, scharf bei 144°; die Verbindung mit Essigsäure schmilzt unscharf schon bei 118—120°; der Ester vom Schmp. 118° wird leicht, wie bei der isomeren Säure, erhalten.

Nitrosulfosalicylsäure.

100 g Salicylsäure werden mit 500 g Schwefelsäure eine halbe Stunde im Wasserbade erhitzt und nach dem Erkalten bei einer Temperatur von circa 30° mit einem Gemisch von 90 g Salpetersäure und 270 g Schwefelsäure in Portionen von 10 ccm versetzt; die Temperatur ist zwischen 30 und 40° zu halten. Allmählich geht die Sulfosäure in Lösung, gegen Ende der Operation scheidet sich die Nitrosulfosäure theilweise, nach dem Erkalten gänzlich aus. Die überschüssige Schwefelsäure wird abgesaugt, der Rückstand in circa 2 L Wasser aufgelöst und in der Wärme mit einer heissen Lösung von Barythydrat neutralisirt. An einem sehr markanten Farbenumschlag erkennt man den Punkt, wo die Bildung basischen Salzes beginnt. Es wird heiss filtrirt und beim Erkalten das neutrale Barymsalz der Nitrosulfosäure in schönen, wohlausgebildeten, gelbrothen Nadeln gewonnen, die in kaltem Wasser fast unlöslich,

in warmem nur schwer löslich sind. Das bei 120° getrocknete Salz gab 58.4 pCt. Baryumsulfat, während sich für das Salz $C_6H_2(OH)(NO_2)<\begin{matrix}COO\\SO_4\end{matrix}>Ba$ 58.5 pCt. berechnen. Da das Salz beim Calciniren schwach verpuffte, sodass ein kleiner Verlust entstand, musste die Fällung des Baryums in wässriger Lösung vorgenommen werden.

Wie erwähnt, hat Mendius angegeben, dass Sulfosalicylsäure durch kalte und warme Salpetersäure nicht angegriffen wird. Diese Angabe ist unrichtig; schon bei mehrstündigem Stehen einer Lösung von Sulfosalicylsäure in 5 Theilen Salpetersäure ist ein Gemenge verschiedener Nitrophenole und Nitrosalicylsäuren gebildet, das zu untersuchen wohl kein Interesse bietet. Offenbar wird die Sulfogruppe bei dieser Nitrirung zunächst entfernt, während bei dem von mir angegebenen Verfahren die reichlich vorhandene, überschüssige Schwefelsäure einen Schutz ausübt.

Ebensowenig konnte ich die Angaben von Mandt[1]) über Bildung von Nitrosulfosalicylsäure durch Sulfiren von Nitrosalicylsäure bestätigen. Ich habe beide Nitrosalicylsäuren in die mehrfache Menge rauchender Schwefelsäure eingetragen, oder mit concentrirter und selbst mit schwach rauchender Schwefelsäure erhitzt, ohne im ersten Falle eine Einwirkung wahrzunehmen, während im letzten Falle eine radicale Zerstörung unter Entwickelung schwefliger Säure eintritt.

Hierüber behalte ich mir weitere Untersuchungen vor.

534. Julius Schmidt: Umwandlung der Maleïnsäure in Fumarsäure.

[Mittheilung aus dem chem.-technol. Labor. d. kgl. Techn. Hochschule in Stuttgart.]

(Eingeg. am 3. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Pschorr.)

Maleïnsäure geht glatt in Fumarsäure über, wenn man sie für sich auf 140°, oder in 10—30-procentiger, wässriger Lösung auf 200—220°, oder in Benzollösung auf 130° erhitzt[2]).

Ein langsamer Uebergang der Maleïnsäure in Fumarsäure lässt sich nachweisen, wenn man dieselbe mit Natronlauge auf etwa 100° erhitzt[3]).

---

[1]) Diese Berichte 10, 1701.

[2]) S. Tanatar, diese Berichte 23, Ref. 433; 27, 1365.

[3]) A. Delisle, diese Berichte 24, 3620.

Auch unter dem Einfluss von Brom im Sonnenlichte[1]) sowie von Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoff, schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff[2]) gelingt die Umwandlung der Maleïnsäure in Fumarsäure.

J. Wislicenus fasste diesen Uebergang der Maleïnsäure in Fumarsäure als einen Specialfall jener grossen Zahl von Umlagerungen auf, bei welchen intermediär Additionsproducte entstehen: Maleïnsäure und Salzsäure z. B. sollen Chlorbernsteinsäure geben und diese soll nach »stereochemischer Drehung« in Salzsäure und Fumarsäure zerfallen[3]).

Gegen diese Annahme haben Anschütz und Fittig eingewandt, dass die in mehreren Fällen angenommenen intermediären Producte (z. B. Chlorbernsteinsäure) unter den gegebenen Bedingungen beständig sind, sich also isoliren lassen müssten.

Bei meinen Versuchen, salpetrige Säure an Verbindungen zu addiren, welche Aethylenbindungen im Molekül enthalten, konnte ich nun constatiren, dass der Uebergang von Maleïnsäure in Fumarsäure auch stattfindet, wenn auf wässrige Lösungen von Maleïnsäure die Gase einwirken, welche man beim Erwärmen von Salpetersäure mit arseniger Säure erhält[4]).

In diesem Falle scheinen Additionsproducte, die allerdings auch nicht isolirt werden konnten, eine Rolle zu spielen; denn während die Umwandlung in wässriger Lösung leicht erfolgt, geht sie in ätherischer Lösung nicht vor sich, oder jedenfalls nur in so geringem Maasse, dass kein sicherer Nachweis möglich war.

Die Annahme wird gestützt durch die Thatsache, dass es mir gelungen ist, aus verschiedenen anderen Verbindungen, welche Aethylenbindungen enthalten, Additionsproducte mit Stickoxyden herzustellen. Ich werde darüber in einer besonderen Abhandlung berichten.

Belichtung mit Sonnenlicht, welche die Umwandlung von Maleïnsäure in Fumarsäure vermittelst Brom sehr beschleunigt[5]), hat auf die Umwandlung mit salpetriger Säure keinen auffallenden Einfluss.

Da es nicht gelingt, Maleïnsäure in Lösung durch salpetrige Säure vollständig in Fumarsäure überzuführen, ist es wahrscheinlich, dass auch Fumarsäure unter der Einwirkung von salpetriger Säure

[1]) J. Wislicenus, Bericht über die Verhandlungen der K. S. Ges. d. Wissensch. zu Leipzig 1895, 489; diese Berichte 29, Ref. 1080.

[2]) Skraup, Monatsh. für Chem. 12, 107; diese Berichte 24, Ref. 822.

[3]) Wislicenus, Bericht über die Verhandlung der K. S. Ges. d. Wissensch. zu Leipzig 1895, 489.

[4]) Diese Gase sind gemeint, wenn ich in der Folge von »salpetriger Säure« spreche.

[5]) Man vergl. J. Wislicenus, loc. cit.

in Maleïnsäure übergeht, dass also zwischen den beiden Säuren (Fumar- und Maleïn-Säure) ein Gleichgewichtszustand herbeigeführt wird[1]).

Versuche.

1. Eine Lösung von 1 g Maleïnsäure in 50 ccm absolutem Aether wurde mit Salpetrigsäuregas (dargestellt aus arseniger Säure und Salpetersäure) gesättigt.

Nach mehrtägigem Stehen unter Kühlung mit fliessendem Wasser wurde die Lösung im Vacuumexsiccator über Kali bei gewöhnlicher Temperatur eingedunstet.

Es hinterblieb 1 g Maleïnsäure vom gleichen Schmp. (130°) wie das Ausgangsmaterial.

2. In eine Lösung von 1 g Maleïnsäure in 3 ccm Wasser wurde salpetrige Säure bis zur Sättigung eingeleitet. Durch Kühlen mit Eis wurde dafür gesorgt, dass die Temperatur nicht über + 10° stieg.

Schon nach einer Stunde hatten sich Fumarsäurekrystalle abgeschieden[2]).

Die Lösung wurde in dem mit Kalistücken beschickten Vacuumexsiccator bei Zimmertemperatur (ca. 20°) eingedunstet, was etwa 6 Tage in Anspruch nahm.

Die zurückbleibende Krystallmasse stellt, wie am Schmelzpunkt zu erkennen ist, ein Gemenge von Fumar- und Maleïn-Säure dar, das sich durch Behandeln mit kaltem Wasser, in welchem Fumar-Säure schwer löslich ist, in seine Bestandtheile trennen lässt.

Es wurden so 0.4 g Fumarsäure isolirt. Dieselbe sublimirte gegen 200°.

0.1530 g Sbst.: 0.2306 g CO_2, 0.0497 H_2O.

$C_4H_4O_4$. Ber. C 41.37, H 3.45.

Gef. » 41.05, » 3.61.

3. Die Lösung von 1 g Maleïnsäure in 3 ccm Wasser wurde nach dem Sättigen mit Salpetrigsäuregas auf dem Wasserbade eingedampft. Schon nach einigen Minuten schied sich aus der Flüssigkeit Fumarsäure aus.

Der Abdampfrückstand enthielt 0.7 g Fumarsäure.

Ich überzeugte mich auch, dass Maleïnsäure nicht verändert wird, wenn man eine Lösung derselben in Wasser oder in verdünnter, von salpetriger Säure befreiter Salpetersäure auf dem Wasserbade eindampft.

---

[1]) Man vergl. J. Wislicenus, loc. cit.

[2]) Bisweilen erfolgt die Abscheidung von Krystallen schon nach wenigen Minuten. Dieselben bestehen aber dann aus unveränderter Maleïnsäure, die durch salpetrige Säure aus der Lösung verdrängt wurde.

535. Julius Schmidt: Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf α- und β-Naphtol.

(Mittheilung aus dem chem.-technol. Labor. d. kgl. Techn. Hochschule Stuttgart.)

(Eingeg. am 3. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Pschorr.)

Vor einiger Zeit[1]) habe ich mitgetheilt, dass die Wechselwirkung zwischen salpetriger Säure und α-Naphtochinon zu einem Hydrindenderivat führt.

Es schien mir von Interesse, zu prüfen, ob auch bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf andere Naphtalinverbindungen ein ähnlicher Uebergang des sechsgliedrigen in den fünfgliedrigen Kohlenstoffring stattfindet.

Ich habe zunächst das α- und das β-Naphtol dieser Prüfung unterworfen.

Die Resultate, die ich dabei erhielt, entsprachen nicht den gehegten Erwartungen.

Vielmehr wirkt in diesen Fällen die salpetrige Säure derart, dass man zum Dinitro-α- und zum Dinitro-β-Naphtol gelangt.

Diese Verbindungen sind längst bekannt, und ich gebe die nachfolgenden Mittheilungen insbesondere nur deshalb, weil sie eine sehr einfache Methode zur Darstellung der genannten Verbindungen enthalten, und weil sie darthun, welche kräftig nitrirende Wirkung die sogenannte, aus arseniger Säure und Salpetersäure entwickelte, salpetrige Säure unter bestimmten Bedingungen entfalten kann.

Diese stark nitrirende Wirkung der salpetrigen Säure konnte ich auch in verschiedenen anderen Fällen, über die ich noch berichten werde, constatiren.

Uebrigens finden sich in der Literatur bereits Angaben über die nitrirende Wirkung der salpetrigen Säure.

So z. B. hat P. Weselsky bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die ätherische Lösung von Phenol Ortho- und Meta-Nitrophenol in so reichlicher Menge erhalten, dass er dieses Verfahren für die Darstellung der beiden Verbindungen empfohlen hat[2]).

Auch das durch directes Nitriren des Resorcins schwer darstellbare Mononitroresorcin lässt sich durch Behandeln des Resorcins mit salpetriger Säure leicht gewinnen[3]).

---

[1]) Diese Berichte 33, 543. [2]) Weselsky, diese Berichte 8, 99.
[3]) Weselsky, diese Berichte 4, 619. Ueber oxydirende Wirkung der salpetrigen Säure vergl. Rügheimer, diese Berichte 33, 1718.

Nach R. Störmer wirkt salpetrige Säure auf manche secundäre Amine nitrosirend, auf andere gleichzeitig auch nitrirend. Unter Umständen entstehen auch Dinitroderivate der Nitrosokörper[1]).

Es sei noch hervorgehoben, dass bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Naphtole nicht dieselben Bedingungen obwalteten, wie bei derjenigen auf α-Naphtochinon.

Die salpetrige Säure konnte nicht, wie in diesem Falle, in flüssigem Zustande in Anwendung gebracht werden. Vielmehr wurden die Gase, welche sich beim Behandeln von arseniger Säure mit Salpetersäure bilden, eingeleitet in die ätherischen Lösungen der Naphtole.

Flüssige salpetrige Säure wirkt sowohl auf α- als auch auf β-Naphtol mit explosionsartiger Heftigkeit ein, selbst bei sehr niedrigen Temperaturen, sodass an die Isolirung von Reactionsproducten hier nicht zu denken ist.

In eine mit Eis gekühlte Lösung von 10 g α-Naphtol in 100 ccm Aether wird ein langsamer Strom von salpetriger Säure (dargestellt aus arseniger Säure und Salpetersäure und nicht getrocknet) geleitet. Die Lösung nimmt eine intensiv dunkelrothe Farbe an, während sich ein dunkelgelbes Pulver abscheidet.

Nachdem keine salpetrige Säure mehr absorbirt wird (nach ca. 20 Minuten), unterbricht man das Einleiten des Gases.

Die Menge des abgeschiedenen Dinitronaphtols beträgt 8 g, einer Ausbeute von 50 pCt. entsprechend.

Das Filtrat davon enthält leicht zersetzliche Verbindungen, wahrscheinlich Diazokörper[2]), denn beim Eindampfen desselben tritt sehr heftige Zersetzung ein. Es wurde dem zu Folge nicht weiter untersucht.

Das erhaltene Dinitro-α-naphtol ist identisch mit der dem Martiusgelb zu Grunde liegenden Verbindung, die bei der Einwirkung von Salpetersäure auf α-Naphtol[3]), auf α-Naphtolsulfonsäure[4]), auf α- und β-Nitroso-α-naphtol[5]), oder auf α- und β-Nitro-α-naphtol[6]) entsteht.

0.2684 g Sbst.: 29.2 ccm N (17.5°, 743 mm).

$C_{10}H_6N_2O_5$. Ber. N 11.97. Gef. N 12.38.

[1]) R. Störmer, diese Berichte 31, 2525.

Ueber die nitrirende Wirkung der salpetrigen Säure bei tertiären Basen der Piperazingruppe vergl. C. A. Bischoff, diese Berichte 25, 2942. Ueber die Nitrirung *p*-substituirter Dialkylaniline mit salpetriger Säure vergl. Joh. Pinnow, diese Berichte 31, 2982.

[2]) Vergl. Weselsky, diese Berichte 8, 99.

[3]) Martius, Zeitschr. f. Chemie 1868, 80.

[4]) Darmstädter und Wichelhaus, Ann. d. Chem. 152, 299.

[5]) Fuchs, diese Berichte 8, 629.

[6]) Ballo, Zeitschr. f. Chemie 1870, 51.

Die Verbindung krystallisirt aus heissem Chloroform in gelb durchscheinenden Prismen, welche bei 134—135° schmelzen[1]).

Zur Darstellung des Dinitro-β-naphtols nach diesem Verfahren verfährt man in ähnlicher Weise, nur lässt man die mit salpetriger Säure gesättigte Aetherlösung unter Kühlung mit fliessendem Wasser etwa 48 Stdn. stehen.

Erst nach dieser Zeit hat sich das gesammte Dinitro-β-naphtol (ca. 8 g) in Form kugeliger Krystallaggregate abgeschieden, welche im rohem Zustande bei 185°, nach dem Umkrystallisiren aus Chloroform bei 195° unter Braunfärbung schmelzen.

0.1624 g Sbst.: 0.3035 g CO_2, 0.0394 g H_2O. — 0.2359 g Sbst.: 25.3 ccm N (14°, 729 mm).

$C_{10}H_6N_2O_5$. Ber. C 51.28, H 2.56, N 11.97.
Gef. » 50.97, » 2.69, » 12.09.

Das Dinitro-α-naphtol ist bereits dargestellt von Wallach und Wichelhaus durch Nitriren des β-Naphtols in alkoholischer Lösung[2]), von Gräbe und Drews aus β-Naphtylamin[3]).

---

536. Julius Schmidt: Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf Chinon.

[Mittheilung aus dem chem. technol. Labor. der K. Techn. Hochschule Stuttgart.]

(Eingeg. am 3. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Pschorr.)

Das bemerkenswerthe Resultat, welches die Einwirkung von salpetriger Säure auf α-Naphtochinon geliefert hat[4]) liess es wünschenswerth erscheinen, die Wechselwirkung zwischen salpetriger Säure und dem einfachsten Chinon, dem Benzochinon, zu studiren.

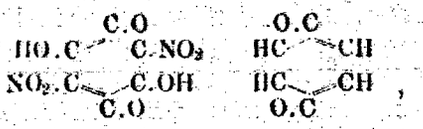
Es muss von vornherein erwähnt werden, dass sich ein wesentlicher Unterschied zeigt, je nachdem man die salpetrige Säure in gasförmigem oder in flüssigem Zustande zur Anwendung bringt.

Gasförmige salpetrige Säure[5]) wirkt auf Chinon in ätherischer Lösung nitrirend[6]). Es entsteht eine Verbindung, die als Additionsproduct von Nitranilsäure[7]) an Chinon aufzufassen ist und für die ich deshalb die Bezeichnung *»Nitranilsäurechinon«* in Vorschlag bringe und fortan benutze.

---

[1]) Darmstädter und Wichelhaus geben 138° an. Diese Berichte 2, 113.
[2]) Diese Berichte 3, 846. [3]) Diese Berichte 17, 1170.
[4]) Man vergl. diese Berichte 33, 543.
[5]) Es sind darunter die Gase verstanden, welche sich beim Behandeln von arseniger Säure mit Salpetersäure bilden.
[6]) Siehe die vorstehende Abhandlung.
[7]) Ann. d. Chem. 215, 134.

Man muss für dieselbe die Constitutionsformel

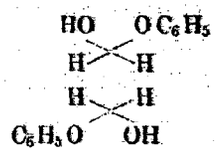


annehmen. Sie trägt der bekannten Thatsache Rechnung, dass Verbindungen vom Typus der Chinone leicht in die echt aromatischen Systeme übergehen[1]), und es scheint mir die ausserordentliche Leichtigkeit bemerkenswerth, mit der sich bei der Bildung des Nitranilsäurechinons die Aenderungen der Valenzvertheilung im Molekül vollziehen. Denn das Nitranilsäurechinon entsteht aus dem Chinon durch Einwirkung von salpetriger Säure schon bei einer Temperatur von $+10^{0}$.

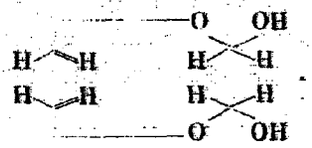
Für derartig leichte Valenzverschiebungen, denen in neuerer Zeit ein besonderes Augenmerk geschenkt wird wegen ihrer Beziehung zu der wichtigen Frage nach der intramolekularen Atombewegung, sind übrigens zahlreiche Beispiele bekannt. Man denke nur an die Valenzverschiebungen, welche das Antipyrin bei gewissen Additionsreactionen zeigt[2]), an die sogenannte Doppeltautomerie des 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolons[3]), und an ähnliche, durch die Untersuchungen von Hantzsch[4]) klar gelegte Erscheinungen auf dem grossen Gebiete der organischen Basen.

Das Nitranilsäurechinon erinnert in der leichten Entstehungsart und dem leichten Zerfall in die Componenten an die bekannten Phenoladditionsproducte des Chinons, wie Chinhydron und Phenochinon.

Neuere Untersuchungen von Jackson und Oenslager[5]) sprechen dafür, dass diese Verbindungen vielleicht als Hemiacetale aufzufassen seien gemäss folgenden Formeln:



Phenochinon



Chinhydron

Beim Versuch, diese Auffassung auf das Nitranilsäurechinon zu übertragen, wird man zu sehr unwahrscheinlichen Formulirungen

---

[1]) Man vergl. zum Beispiel: Thiele und Meisenheimer, Ueber die Addition von Blausäure an Chinon, diese Berichte 33, 675.

[2]) Knorr, Ann. d. Chem. 293, 7.

[3]) Knorr, diese Berichte 28, 706.

[4]) Hantzsch, diese Berichte 32, 575; Hantzsch und Kalb, diese Berichte 32, 3109.

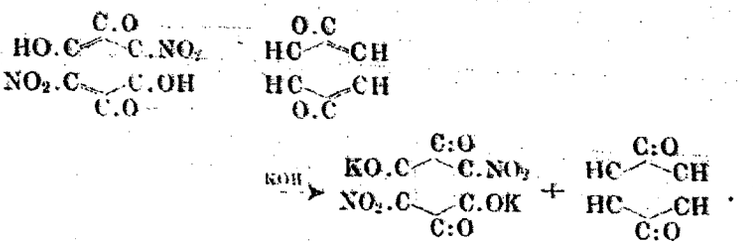
[5]) Diese Berichte 28, 1615; 29, R. 993.

geführt, während die oben aufgestellte Formel desselben sich in zwangloser Weise ergiebt.

Sie trägt auch dem chemischen Verhalten der Verbindung gut Rechnung.

Von demselben sei insbesondere der leichte Zerfall der Substanz in ihre Componenten, Nitranilsäure und Chinon, hervorgehoben. Schon Wasser von gewöhnlicher Temperatur scheint diesen Zerfall herbeizuführen, worauf insbesondere Molekulargewichtsbestimmungen in wässriger Lösung schliessen lassen.

Eine sehr glatte Spaltung des Nitranilsäurechinons in Nitranilsäure und Chinon lässt sich durch verdünnte Kalilauge bewirken. Einerseits die Schwerlöslichkeit des nitranilsauren Kaliums und andererseits die Eigenschaft des Chinons, sich mit Wasserdampf leicht zu verflüchtigen, ermöglichen es, die Spaltung in diesem Falle quantitativ zu verfolgen.



Auch hier sei wieder auf die Leichtigkeit aufmerksam gemacht, mit der Aenderungen der Valenzvertheilung im Molekül sich vollziehen.

Neben dem Nitranilsäurechinon entsteht bei der Einwirkung der gasförmigen salpetrigen Säure auf die ätherische Lösung des Chinons eine Verbindung von der Formel $C_5H_3N_3O_6$, die aber vorläufig nicht weiter untersucht wurde, und schliesslich noch Oxalsäure, zufolge der kräftig oxydirenden Wirkung der höheren Stickoxyde.

Andere Reactionsproducte scheinen sich bei der Anwendung von **verflüssigter salpetriger Säure** zu bilden. Leider mussten die diesbezüglichen Versuche wegen allzugrosser Gefahr aufgegeben werden. Denn als ich 3 g Chinon mit 15 g flüssiger salpetriger Säure in ein Rohr einschloss, trat nach 24-stündigem Stehen bei 12°, ohne besondere äussere Veranlassung, eine Explosion von beispielloser Heftigkeit ein. Sie war begleitet von Feuererscheinung und Detonation; das schmiedeeiserne Schiessrohr wurde in kleine Stücke zerrissen, die Centimeter tief in die Wände und Thüren des Raumes eindrangen.

Experimenteller Theil.

Einwirkung von gasförmiger, salpetriger Säure auf Chinon.

In eine Lösung von 10 g Chinon in 250 ccm Aether wird unter Kühlung Salpetrigsäuregas (dargestellt aus arseniger Säure und Salpetersäure und nicht getrocknet) bis zur Sättigung eingeleitet. Die dunkelgrüne Flüssigkeit wird unter Kühlung mit fliessendem Wasser (Temperatur des Wassers 8°) sich selbst überlassen.

Nach etwa 2 Stunden beginnt die Krystallabscheidung, die derart fortschreitet, dass nach 24 Stunden ca. 2 g Nitranilsäurechinon isolirt werden können.

Man sättigt das Filtrat hiervon noch einmal mit salpetriger Säure und kann so nach weiteren 24 Stunden noch 1.5—2 g Nitranilsäurechinon gewinnen.

Dasselbe wird durch Waschen mit Aether, in welchem es sich sehr wenig löst, von etwa anhaftendem Chinon befreit und ist dann analysenrein.

Aus dem Filtrat des Nitranilsäurechinons erhält man nach mehr- (3—5)-tägigem Stehen[1]) ca. 1.5 g der Verbindung von der Formel $C_6H_3N_3O_6$, die zur Reinigung mit Alkohol ausgekocht und dann aus Wasser umkrystallisirt wird.

Der Rest des angewandten Chinons hat eine vollständige Oxydation erlitten. Denn das Filtrat von der letzterwähnten Verbindung hinterlässt bei der freiwilligen Verdunstung ca. 3 g Oxalsäure, die von einem rothgelben, nach Essigsäure riechenden Oel durchsetzt sind.

Nitranilsäurechinon.

Das Nitranilsäurechinon zeigt deutlichen Chinongeruch und bildet glänzende, dunkelgelbe, schiefwinklige Prismen; im pulverisirten Zustande erscheint es mattgelb gefärbt.

0.1368 g Sbst.: 0.2122 g CO_2, 0.0242 g H_2O. — 0.2390 g Sbst.: 17.6 ccm N (12°, 742 mm).

0.1430 g, bezw. 0.2610 g Subst. bewirkten beim Auflösen in 19.65 g Eisessig eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.090°, bezw. 0.170°.

$C_{12}H_6O_{10}N_2$. Ber. C 42.60, H 1.78, N 8.28, Mol.-Gew. 338.
Gef. » 42.30, » 1.97, » 8.53, » 315, 305.

Die Molekulargewichtsbestimmung in wässriger Lösung ergiebt einen Werth, welcher schliessen lässt, dass die Verbindung in wässriger Lösung in ihre Componenten dissocürt ist. Denn 0.4830 g gaben beim Auflösen in 18.60 g Wasser eine Gefrierpunktserniedrigung von

[1]) Auch während dieser Zeit thut man gut, fortwährend mit fliessendem Wasser zu kühlen. Das Kühlen wird zur Nothwendigkeit, sobald sich in der grünen Lösung Gasentwickelung bemerkbar macht. Es wirkt nämlich dann die salpetrige Säure auf den Diäthyläther ein, worüber ich in einer besonderen Mittheilung berichten werde.

0.47°. Dem entspricht das Molekulargewicht 102 (Theorie für Chinon 108, für Nitranilsäure 230).

Das Nitranilsäurechinon färbt sich beim Erhitzen von 100° ab allmählich dunkel und zersetzt sich dann bei ca. 160° unter lebhafter Gasentwickelung. Auf dem Platinspaten rasch erhitzt, verbrennt es unter Zischen oder schwachem Verpuffen.

Es löst sich sehr leicht in Aethylalkohol, Methylalkohol, Aceton und Essigester, sehr schwer in Chloroform, Benzol und Toluol.

Die alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid intensiv blutroth.

Aus der wässrigen Lösung scheiden sich nach dem Versetzen mit Alkalien die schwer löslichen Alkalisalze der Nitranilsäure[1]) aus. Das Kaliumsalz ist gut geeignet auch zum Nachweis von sehr geringen Mengen der Verbindung.

Zerlegung des Nitranilsäurechinons in Nitranilsäure und Chinon mittels wässriger Kalilauge oder mittels Natriumäthylat.

Eine Lösung von 3.4 g Nitranilsäurechinon in 60 ccm Wasser wurde allmählich mit 20 ccm *n*.-Kalilauge (2 Moleküle) versetzt.

An der Stelle, an der die Kalilauge in die Lösung einfällt, entsteht zunächst eine dunkelgrüne Färbung, die beim Umschütteln wieder verschwindet.

Nach wenigen Minuten beginnt die Abscheidung des nitranilsauren Kaliums. Sie ist nach etwa 30 Minuten beendet, sodass man 2.6 g des Salzes isoliren kann, während die Theorie 3.06 g fordert.

0.4786 g Sbst.: 0.1008 g K_2SO_4.

$C_6O_2N_2K_2$. Ber. K 25.49. Gef. K 25.30.

Aus dem Filtrat vom nitranilsauren Kalium können durch Wasserdampfdestillation oder durch Ausäthern 0.9 g Chinon vom Schmp. 116° gewonnen werden (Theorie 1.08 g).

Auch Natriumäthylat in absolut alkoholischer Lösung führt die Zerlegung des Nitranilsäurechinons unter Abscheidung von nitranilsaurem Natrium herbei.

Beim Vermischen der Lösungen von 2.6 g Nitranilsäurechinon in 20 ccm absolutem Alkohol[2]) und 0.30 g Natrium in 16 ccm absolutem Alkohol[2]) schied sich sofort das nitranilsaure Natrium in gelben Kryställchen ab.

0.1886 g Sbst.: 0.0973 g Na_2SO_4.

$C_6O_2N_2Na_2$. Ber. Na 16.79. Gef. Na 16.71.

---

[1]) Vergl. Nietzki, Ann. d. Chem. 215, 138.

[2]) Der Alkohol war durch Destillation über Natrium von Wasser befreit worden.

537. Julius Schmidt: Studien in der Phenanthrenreihe. I. Mittheilung: Einwirkung von salpetriger Säure auf Phenanthren.

(Aus dem chem.-technol. Laborat. d. Kgl. Techn. Hochschule in Stuttgart.)

(Eingegangen am 3. November; mitgeth. in d. Sitzung von Hrn. R. Pschorr.)

Die Phenanthrengruppe ist bisher wenig gründlich erforscht worden, wohl hauptsächlich weil die physikalischen Eigenschaften vieler Phenanthrenderivate die Untersuchung erschweren.

Diese Gruppe verdient aber ein nicht geringes Interesse, da die wichtigen Pflanzenalkaloïde Morphin, Codeïn und Thebaïn nach den Untersuchungen von Vongerichten[1]), Knorr[2]) und von Freund[3]) einen Phenanthrenkern enthalten. Deshalb habe ich mich einer eingehenden Untersuchung des Phenanthrens[4]) und seiner Derivate zugewandt.

Ich berichte, im Anschluss an die vorstehenden Mittheilungen, zunächst über die Resultate, welche das Studium der Einwirkung von salpetriger Säure[5]) auf Phenanthren ergeben hat.

Leitet man die Gase, die sich beim Erwärmen von Salpetersäure mit arseniger Säure entwickeln, in eine Lösung von Phenanthren in Benzol, so scheidet sich aus derselben alsbald eine Verbindung von der Formel $(C_{14}H_{10})_2N_2O_5$ in schönen Krystallen (Zersetzungspunkt 154—155°) ab.

Aus der Mutterlauge von dieser erhält man nach längerem Stehen einen zweiten Körper, dem die Zusammensetzung $(C_{14}H_{10})_2N_2O_4$ (Zersetzungspunkt ca. 200°) zukommt.

So ziemlich die einzige Annahme, die für die Formulirung beider Verbindungen in Betracht kommt, ist die, dass bei ihrer Entstehung durch Additionsreactionen die »Brückenbindung« im Phenanthren gelöst worden ist.

---

[1]) Diese Berichte 15, 1487, 2179; 19, 794; 27, 1147; 29, 67; 30, 2439; 31, 2924, 2938, 3198; 32, 1521; 33, 352, 1824.

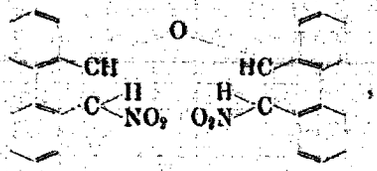
[2]) Diese Berichte 27, 1146

[3]) Diese Berichte 27, 2961; 28, 941; 30, 1358; 32, 168.

[4]) Sehr reines Phenanthren wurde mir in liebenswürdigster Weise von den Farbwerken vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. zur Verfügung gestellt. Ich möchte hierfür auch an dieser Stelle insbesondere Hrn. Prof. Dr. Roser besten Dank aussprechen.

[5]) Unter salpetriger Säure sind hier wieder, wie in den vorstehenden Mittheilungen, die Gase verstanden, welche man beim Erwärmen von Salpetersäure mit arseniger Säure erhält.

Ich schreibe der **ersten Verbindung** die Constitutionsformel,



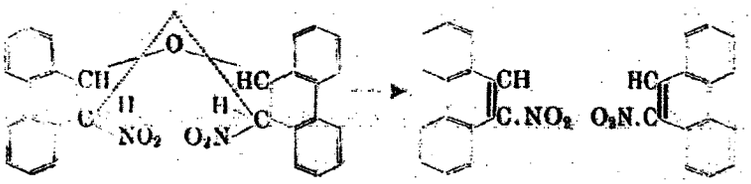
zu und bezeichne sie dementsprechend als »*Bismononitrodihydrophenanthrenoxyd*«[1]).

Diese Formel gründet sich — neben den Analysendaten — auf zwei Reactionen, nämlich:

1. darauf, dass die Verbindung leicht Stickstoffdioxyd abspaltet, und zwar in geringer Menge schon beim Liegen an der Luft, in grösserer Menge beim Erhitzen für sich oder mit concentrirter Schwefelsäure[2]).

2. Vornehmlich darauf, dass die Verbindung beim Behandeln mit Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung hauptsächlich ein Mononitrophenanthren liefert, das im experimentellen Theil näher beschrieben wird.

Die letztere Reaction, welche spielend leicht und wohl nach dem Schema



vor sich geht, illustrirt in guter Weise die bekannte Neigung dihydrirter aromatischer Systeme, in die echt aromatischen, d. h. wasserstoffärmsten Systeme überzugehen[3]).

Dieselbe ist aber auch insofern von Interesse, als sie einen verhältnissmässig einfachen Weg zeigt, auf dem man

---

[1]) Aus dieser Bezeichnung ist nicht etwa zu schliessen, dass die Verbindung den Charakter einer aromatischen Nitroverbindung zeige.

[2]) In dieser Eigenschaft, leicht Stickstoffdioxyd abzuspalten, tritt das Oxyd in Analogie mit anderen Additionsproducten von salpetriger Säure an ungesättigte Verbindungen. (Man vergl. z. B. Dennstedt und Ahrens, diese Berichte 28, 1331; J. Schmidt, diese Berichte 33, 543.)

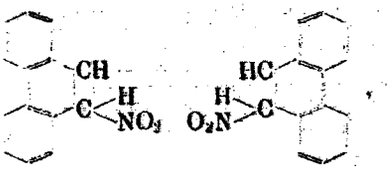
[3]) Für diese Uebergänge sind zahlreiche Beispiele bekannt. Ich erinnere an den leichten Zerfall vom Dihydro-β-naphtoläther des Dimethyläthanolamins in Dimethyläthanolamin und Naphtalin (Knorr, diese Berichte 32, 744), an die leichte Ueberführung gewisser Pyrazoline in Pyrazole und an die zahlreichen Uebergänge dieser Art in der Terpen- und Campher-Gruppe.

zu einem einheitlichen, reinen Mononitrophenanthren (vom Schmp. 116—117°) gelangen kann.

Die directe Nitrirung des Phenanthrens, unter besonderen Vorsichtsmaassregeln ausgeführt, liefert nach G. A. Schmidt[1]) in schlechter Ausbeute ein Gemenge von 3 isomeren Mononitrophenanthrenen, das sich nur schwierig durch fractionirte Krystallisation in seine Bestandtheile trennen lässt. Ich werde darauf im experimentellen Theil dieser Abhandlung nochmals zurückkommen.

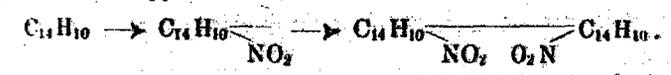
Allerdings kann eine grössere Menge des Mononitrophenanthrens mit Hülfe obiger Reaction auch nicht leicht dargestellt werden, weil sich das Bismononitrodihydrophenanthrenoxyd nur in geringer Menge aus dem Phenanthren bildet. Ich werde aber, gerade mit Rücksicht auf ihren Uebergang in Mononitrophenanthren, auf eine ausgiebigere Gewinnungsweise dieser Verbindung bedacht sein.

Für die **zweite Verbindung**, welche bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Phenanthren entsteht und welche die Zusammensetzung $(C_{14}H_{10})_2N_2O_4$ hat, nehme ich die Constitutionsformel,

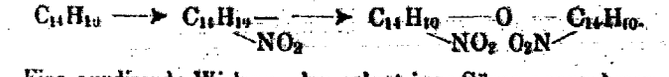


an, schlage demzufolge die Bezeichnung *Bismononitrodihydrophenanthren* vor und benutze dieselbe hinfort.

Man kann sich also die Verbindung entstanden denken durch Addition von Stickstoffdioxyd an Phenanthren unter Lösung der ›Brückenbindung‹ und gleichzeitiger Verkettung zweier so gebildeter ungesättigter Gruppen.



Bei der Bildung des Bismononitrodihydrophenanthrenoxyds ist dann ausser der Addition von Stickstoffdioxyd gleichzeitig ein Oxydationsprocess vor sich gegangen, indem sich zwischen die beiden ungesättigten Gruppen ein Sauerstoffatom eingeschoben hat.



Eine oxydirende Wirkung der salpetrigen Säure anzunehmen, hat nichts Befremdendes, denn sie ist wiederholt beobachtet worden.

So z. B. betrachtet L. Rügheimer[2]) die kürzlich von ihm mitgetheilte Bildung von Diazobenzolnitrat aus Nitrosophenylhydrazin bei

[1]) Diese Berichte 12, 1153. [2]) Diese Berichte 33, 1718.

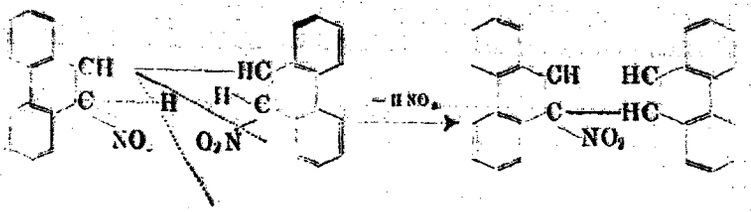
der Einwirkung von salpetriger Säure als einen einfachen Oxydationsprocess:



Bamberger[1]) weist darauf hin, dass bei der Scholl'schen Synthese der Pseudonitrole[1]) das Stickstoffperoxyd erst oxydirend, dann nitrosirend wirkt.

Die für das Bismononitrodihydrophenanthren angenommene Formel wird — ausser durch die Analysendaten — wieder durch zwei Reactionen gestützt:

1. Beim Erhitzen auf seinen Schmelzpunkt (200°) spaltet dasselbe glatt salpetrige Säure ab[2]) und geht quantitativ in eine Verbindung (II) von der Zusammensetzung $C_{28}H_{19}NO_2$ und dem Schmp. 210—212° über, wohl nach dem Schema:

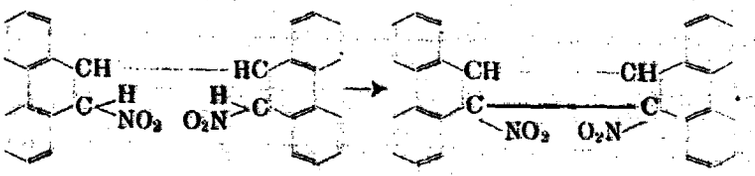


I. II.

Ich führe für den Rest ($C_{14}H_{12}<$) des Dihydrophenanthrens $C_{14}H_{14}$, die Bezeichnung »*Phenanthran*« ein und nenne demzufolge die Verbindung II *Mononitrobisphenanthran*.

Beim Behandeln mit Natriumäthylat in äthylalkoholischer Lösung liefert das Bismononitrodihydrophenanthren eine Verbindung, welche die Zusammensetzung $C_{28}H_{18}(NO_2)_2$ hat und nach allen ihren Eigenschaften (Schmp. über 300°, Unlöslichkeit in allen Lösungsmitteln) das *Dinitrobisphenanthran* (nicht etwa ein Mononitrophenanthren, $C_{14}H_9NO_2$) darstellt.

Das Natriumäthylat wirkt also hier unter Aboxydirung zweier Wasserstoffatome condensirend nach dem Schema:



Die beiden letzterwähnten Körper erscheinen demnach als erste Repräsentanten einer neuen Klasse ringförmiger

[1]) Diese Berichte 33, 1783. [2]) Diese Berichte 21, 506.

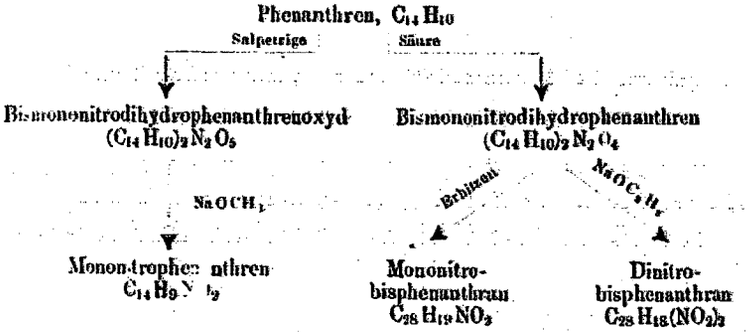
Verbindungen. Das Kohlenstoffskelett derselben besteht aus zwei Phenanthrenkernen, deren Brückenkohlenstoffatome unter Lösung der Brückenbindung derart mit einander verknüpft sind, dass sie einen Kohlenstoffvierring bilden.

Die Leichtigkeit, mit welcher dieser aus vier Kohlenstoffatomen bestehende Ring im vorliegenden Falle zu Stande kommt, erhellt besonders, wenn man in Betracht zieht, dass das Mononitrobisphenanthren beim Erhitzen des Bismononitrodihydrophenanthrens in quantitativer Ausbeute erhalten wird.

Zusammengehalten mit diesen Erfahrungen, hätte man bei den ganz analogen, mit dem Bismononitrodihydrophenanthrenoxyd ausgeführten Reactionen, die vorstehend geschildert wurden, erwarten können, dass ein fünfgliedriger, aus vier Kohlenstoffatomen und einem Sauerstoffatom bestehender, also ein furfuranähnlicher Ring zu Stande käme.

Dem entgegen wirkt aber die bereits hervorgehobene Neigung dihydrirter aromatischer Systeme, in die echt aromatischen überzugehen, sodass ein Zerfall des Moleküls unter Herstellung des echt aromatischen Kernes — des Mononitrophenanthrens — stattfindet.

Zur Erhöhung der Uebersicht fasse ich die besprochenenen Umwandlungen des Phenanthrens in nachstehendem Schema noch einmal zusammen.



Experimenteller Theil.

Bismononitrodihydrophenanthrenoxyd,

$$C_{14}H_{10}\begin{matrix}<\\>\end{matrix}\begin{matrix}NO_2\\O_2N\end{matrix}\begin{matrix}<\\>\end{matrix}C_{14}H_{10}\,.$$

In eine Lösung von 50 g Phenanthren in 150 ccm Benzol leitet man in ziemlich raschem Strom die Gase ein, welche sich beim Erwärmen von concentrirter Salpetersäure mit arseniger Säure bilden. Die Gase werden absorbirt, und es scheiden sich an den Wänden des

Gefässes weisse Krystalle ab. Die Lösung erwärmt sich, und man sorgt durch Kühlen mit Wasser oder mit Eiswasser dafür, dass die Temperatur nicht über 35° steigt.

Wenn keine nitrosen Gase mehr absorbirt werden, also wenn merklich rothe Dämpfe aus der Flüssigkeit entweichen, unterbricht man das Einleiten und lässt dann die grüne Flüssigkeit, die schon einen reichlichen Niederschlag enthält, 10—12 Stunden unter Kühlung mit fliessendem Wasser stehen.

Nach dieser Zeit ist die Abscheidung des Oxyds beendigt. Man filtrirt durch Tuch unter Verwendung der Saugpumpe und bewahrt das Filtrat sorgfältig auf.

Das Bismononitrodihydrophenanthrenoxyd wird so in schönen, würfelförmigen, fast weissen Krystallchen erhalten. Dieselben sind nach zweimaligem Auskochen mit je 30 ccm Benzol[1]) und schliesslichem Waschen mit Aether analysenrein.

0.1604 g Sbst.: 0.4274 g CO_2, 0.0650 g H_2O. — 0.2938 g Sbst.: 15.8 ccm N (17°, 735 mm). — 0.1452 g Sbst.: 0.3852 g CO_2, 0.0586 g H_2O. — 0.2648 g Sbst.: 14.4 ccm N (15°, 741 mm).

$(C_{14}H_{10}N_2O_3)$. Ber. C 72.42, H 4.31, N 6.04.
Gef. » 72.67, 72.35, » 4.50, 4.48, » 6.04, 6.21.

Die Ausbeute an Rohproduct betrug bei verschiedenen Versuchen 4—9 g.

Das Oxyd schmilzt bei 154—155° unter lebhafter Entwickelung nitroser Gase zu einer rothbraunen Flüssigkeit.

Es ist in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln schwer löslich. Am besten wird es aus siedendem Benzol (Löslichkeit ca. 1 : 250) umkrystallisirt.

Aus der heissen Benzollösung scheidet es sich ganz allmählich in perlmutterglänzenden, durchsichtigen Prismen ab, welche bei 134—135°, also ca. 19° niedriger als das ursprüngliche Oxyd, unter Entwickelung von Stickoxyden, schmelzen. Sie enthalten 1 Molekül Krystallbenzol[2]), das wegen der Zersetzlichkeit der Substanz nicht direct, sondern nur durch die Elementaranalyse nachgewiesen werden konnte.

---

[1]) Wenn das Präparat nicht zur Analyse verwendet werden soll, genügt es zur Reinigung schon, mit kaltem Benzol so lange auszuwaschen, bis das Waschbenzol nicht mehr gelb, sondern farblos abläuft.

[2]) Bisweilen tritt es ein, dass schon bei der Darstellung das Oxyd zum Theil in krystallbenzolhaltigem Zustande zur Abscheidung kommt, was leicht am unscharfen Schmelzpunkt (135—150°) des Productes erkannt wird. Insbesondere kommt dies vor, wenn die im Vorstehenden geschilderten Versuchsbedingungen nicht genau eingehalten werden und wenn sich das Oxyd dann sehr langsam bildet.

0.1779 g Sbst.: 0.4886 g CO_2, 0.0799 g H_2O. — 0.2100 g Sbst.: 9.8 ccm N (12°, 736 mm).

$C_{28}H_{20}N_2O_3.C_6H_6$. Ber. C 75.26, H 4.80, N 5.17.
Gef. » 74.91, » 4.99, » 5.36.

Die krystallbenzolhaltige Substanz verwittert langsam beim Liegen an der Luft oder im Vacuumexsiccator.

Die Verbindung zeigt die Liebermann'sche Nitrosoreaction, indem sie beim Erwärmen mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure einen blaugrünen Farbstoff[1]) liefert, der sich in Alkali mit intensiv blaugrüner Farbe löst.

Beim Kochen mit concentrirter Salzsäure oder mit Natronlauge erleidet das Oxyd keine merkliche Veränderung.

Beim Erhitzen auf 150—160° spaltet das Bismononitrodihydrophenanthrenoxyd Stickstoffdioxyd ab. Ich habe mich vergebens bemüht, secundäre Reactionen, die das Stickstoffdioxyd hervorruft, hintanzuhalten und das möglicherweise entstehende Bisphenanthrenoxyd, $(C_{14}H_9)_2O$, zu fassen.

So z. B. habe ich das Erhitzen der Verbindung im Wasserstoff-, im Kohlensäure-Strom und im Vacuum vorgenommen, oder ich habe, um die salpetrige Säure unschädlich zu machen, die Masse vor dem Erhitzen innig mit Harnstoff gemischt.

Aber schliesslich resultirte immer eine rothbraune Masse, aus der sich durch Auskochen mit Alkohol ein Gemenge gelber Substanzen isoliren liess, das unscharf von 125—161° schmolz und nicht stickstofffrei war.

Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure sowohl als auch beim Erhitzen mit Schwefelsäure 1 : 1 entwickelt das Oxyd lebhaft Stickstoffdioxyd. Aber auch in diesen Fällen gelang es nicht, irgend welche reinen Reactionsproducte zu isoliren.

Ueberführung des Bismononitrodihydrophenanthrenoxydes in Mononitrophenanthren durch Behandeln mit Natriummethylat.

5 g des fein pulverisirten Oxydes werden in eine heisse Lösung von 5 g Natrium in 100 ccm Methylalkohol eingetragen. Nach 1—2 Minuten langem Kochen unter lebhaftem Umschütteln erhält man eine gelbrothe Lösung, in der wenige gelbe Flocken suspendirt sind. Man filtrirt zur Entfernung derselben die heisse Lösung rasch durch Glaswolle.

---

[1]) Phenanthren allein giebt beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure eine grüne Lösung. Uebersättigt man dieselbe aber, nach dem Verdünnen mit Wasser, mit Alkali, so wird sie farblos.

Aus dem Filtrat scheiden sich beim Erkalten 2.5—3 g Mononitrophenanthren ab, das nach dem Umkrystallisiren aus Aethylalkohol analysenrein ist.

0.1668 g Sbst.: 0.4604 g CO_2, 0.0638 g H_2O. — 0.1576 g Sbst: 9.0 ccm N (22°, 744 mm) — 0.1650 g Sbst: 0.4560 g CO_2, 0.0641 g H_2O.

$C_{14}H_9NO_2$. Ber. C 75.34 . H 4.04 N 6.28.

Gef. » 75.28, 75.37, » 4.25, 4.32, » 6.33.

Beim Verdünnen des natriummethylathaltigen Filtrates vom Mononitrophenanthren mit 400 ccm Wasser scheidet sich ein Oel ab, das alsbald zu dunkelgelben Flocken erstarrt. Die Ausbeute an denselben beträgt ca. 2 g; sie schmelzen unscharf zwischen 60 und 80°. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol und aus Eisessig liess sich aus denselben eine geringe Menge Phenanthren vom Schmp. 99—100° isoliren. Das Auftreten dieses phenanthrenhaltigen, unreinen Productes dürfte auf Nebenreactionen zurückzuführen sein, die noch eingehender studirt und über welche deshalb vorerst keinerlei Speculationen angestellt werden sollen.

Das aus dem Bismononitrodihydrophenanthrenoxyd erhaltene Mononitrophenanthren löst sich leicht in Benzol, Toluol, Xylol, Chloroform und Aceton, schwerer in kaltem Aether, Methylalkohol und Aethylalkohol, sehr schwer in Ligroïn.

Aus der heissen äthylalkoholischen Lösung scheidet es sich beim Erkalten in hellgelben, glänzenden Nadeln ab, die zu concentrischen Büscheln oder zu federförmigen Gruppen vereinigt sind.

Dieselben schmelzen scharf bei 116—117°, der Schmelzpunkt ändert sich bei weiterem Umkrystallisiren nicht mehr.

Das Mononitrophenanthren ist nur wenig flüchtig mit Wasserdampf.

Es löst sich in conc. Schwefelsäure in der Kälte mit intensiv blutrother Farbe. Beim Erwärmen ändert die Flüssigkeit ihre Farbe und wird intensiv grün.

Von den Mononitroderivaten des Phenanthrens hat G. A. Schmidt[1]) bereits drei Isomere dargestellt: Er unterschied dieselben als α-Mononitrophenanthren vom Schmp. 73—75°, β-Mononitrophenanthren vom Schmp. 126—127°, γ-Mononitrophenanthren vom Schmp. 170—171°.

Soweit die Angaben von G. A. Schmidt erkennen lassen, ist keine dieser drei Verbindungen mit dem vorstehend beschriebenen Nitroderivat vom Schmp. 116—117° identisch, sodass in ihm ein neues, viertes Isomeres vorliegen dürfte. (Die Theorie lässt 5 isomere Mononitrophenanthrene vorhersehen.)

Ich bin gemeinschaftlich mit Hrn. Strobel damit beschäftigt, die Versuche von G. A. Schmidt zu wiederholen und einen genauen Vergleich der vier Isomeren durchzuführen.

[1]) Diese Berichte 12, 1153.

Bismononitrodihydrophenanthren, $C_{14}H_{10}\begin{smallmatrix}NO_2\\O_2N\end{smallmatrix}C_{14}H_{10}$.

Aus dem Filtrat von der Darstellung des Bismononitrodihydrophenanthrenoxydes scheidet sich das Bismononitrodihydrophenanthren sehr langsam ab, sodass es gewöhnlich nach 3—4-wöchigem Stehen dieses, wenn nothwendig frisch mit salpetriger Säure gesättigten Filtrates, gesammelt wurde. Aus je 50 g Phenanthren erhielt ich bei verschiedenen Versuchen 5—8 g der Verbindung.

Sie stellt nach dem Waschen mit Benzol und heissem Alkohol ein hellgelbes, aus mikroskopischen Nädelchen bestehendes Pulver dar, das bei 199—200° unter lebhafter Entwickelung von salpetriger Säure schmilzt und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln nur sehr schwer löslich ist.

Für die Analyse wurde die Substanz aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält sie dabei in hellgelben, glänzenden Kryställchen — meist Combinationen von Prismen und Pyramiden.

0.1338 g Sbst.: 0.3663 g CO_2, 0.0535 g H_2O. — 0.2030 g Sbst.: 12.0 ccm N (22°, 740 mm).

$C_{28}H_{20}N_2O_4$. Ber. C 75.00, H 4.46, N 6.25.
Gef. » 75.07, » 4.45, » 6.33.

Auch diese Verbindung zeigt die sogenannte Liebermann'sche Nitrosoreaction. Sie giebt beim Erwärmen mit Phenol und conc. Schwefelsäure einen grünen Farbstoff, der sich in Alkali mit intensiv grüner Farbe löst.

Beim Digeriren der Verbindung mit kalter conc. Schwefelsäure erhält man eine intensiv grünbraune Flüssigkeit, beim Erwärmen mit derselben eine tiefgrüne Lösung, die nach dem Verdünnen mit Wasser und Uebersättigen mit Alkali gelbbraun wird.

Ueberführung des Bismononitrodihydrophenanthrens in Mononitrobisphenanthran, $C_{14}H_9\begin{smallmatrix}\\NO_2\end{smallmatrix}C_{14}H_{10}$.

5.0130 g des Bismononitrodihydrophenanthrens wurden auf einem Uhrglase im Luftbad ca. 10 Minuten auf 200—205° erhitzt. Nach dieser Zeit ist die Abspaltung von salpetriger Säure beendigt. Die Substanz verlor 0.5860 g an Gewicht, während die Gleichung

$$C_{28}H_{20}(NO_2)_2 = C_{28}H_{19}NO_2 + HNO_2$$

einen Gewichtsverlust von 0.5875 g fordert.

Die fein pulverisirte Schmelze (Schmelzpunkt unscharf gegen 200°) wurde aus Benzol (ca. 80 ccm) umkrystallisirt. Das Mononitrobisphenanthran wird so in gelben, glänzenden, schief abgeschnittenen Prismen erhalten, die bei 210—212° schmelzen.

0.1173 g Sbst.: 0.3598 g CO_2, 0.0504 g H_2O. — 0.3154 g Sbst.: 10.2 ccm N (17°, 744 mm).

$C_{28}H_{19}NO_2$. Ber. C 83.80, H 4.74, N 3.49.
Gef. » 83.65, » 4.77, » 3.67.

Das Mononitrobisphenanthran löst sich sehr schwer in Alkohol und Aether, etwas leichter in Aceton und Eisessig, am leichtesten noch in Chloroform und Benzol. Das letztere Lösungsmittel wird auch am zweckmässigsten zum Umkrystallisiren benutzt.

Von conc. Schwefelsäure wird die Verbindung in der Kälte nicht verändert, in der Wärme aber mit intensiv grüner Farbe gelöst.

Behandlung des Bismononitrodihydrophenanthrens mit Natriumäthylat: Ueberführung in Dinitrobisphenanthran, $C_{14}H_9 \diagdown NO_2\ O_2N \diagup C_{14}H_9$.

6 g des fein pulverisirten Bismononitrodihydrophenanthrens wurden mit einer Lösung von 5 g Natrium in 150 ccm Aethylalkohol auf dem Wasserbade erwärmt.

Die Verbindung geht für wenige Augenblicke in Lösung, dann scheiden sich reichliche Mengen eines chocoladenbraunen Pulvers ab. Die Ausbeute an demselben beträgt 5.5 g; es wurde zur Reinigung wiederholt mit Alkohol ausgekocht und nach dem Trocknen bei 100° analysirt.

0.1806 g Sbst.: 0.5007 g CO_2, 0.0712 g H_2O. — 0.1592 g Sbst.: 9.0 ccm N (26°, 748 mm).

$C_{28}H_{18}N_2O_4$. Ber. C 75.34, H 4.01, N 6.28.
Gef. » 75.61, » 4.38, » 6.18.

Das Dinitrobisphenanthran ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln ausserordentlich schwer löslich, sodass es nicht möglich war, dasselbe umzukrystallisiren. Auch die Molekulargewichtsbestimmung musste aus diesem Grunde unterbleiben.

Es zersetzt sich beim Erhitzen allmählich gegen 300°.

Die erwähnten Eigenschaften weisen auf eine hochmolekulare Verbindung hin, sie sind jedenfalls nicht einem Mononitrophenanthren eigenthümlich, wohl aber von einer Verbindung zu erwarten, welche die für das Dinitrobisphenanthran angenommene Constitution besitzt.

In conc. Schwefelsäure löst sich das Dinitrobisphenanthran mit blauer Farbe. Die Lösung färbt sich beim Verdünnen mit Wasser braungelb.

Es sei noch erwähnt, dass bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Phenanthren auch direct Mononitro- und Dinitro-Phenanthrene entstehen, und zwar bilden sie der Menge nach die Hauptreactionsproducte. Sie finden sich im Filtrate vom Bismononitrodihydrophenanthren und werden Gegenstand einer späteren Mittheilung sein.

Die Untersuchung der vorstehend beschriebenen Verbindungen wird fortgesetzt.

598. Franz Kunckell und R. Koritzky: Ueber α-β-Dichlorstyrole und einige Acetylene.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium zu Rostock.]

(II. Abhandlung.)

(Eingegangen am 15. November.)

Vor Kurzem berichtete der Eine von uns mit F. Gotsch über dieses Thema. Wir haben die auf Seite 1655 der Berichte dieses Jahres angegebene Reaction auf verschiedene aromatische Halogenketone ausgedehnt und stets denselben Erfolg erzielt. Im Voraus bemerken wir, dass sowohl die Ueberführung der Dichlorstyrole in die betreffenden Chloracetylene, als auch die Entfernung der beiden Halogenatome aus den Dichlorstyrolen leicht gelang. Alle Operationen waren im Allgemeinen dieselben, wie schon früher beschrieben.

p-Aethyl-α-β-Dichlorstyrol, ($C_2H_5.C_6H_4.CCl:CH.Cl$).

Zur Darstellung dieses Styroles verwendeten wir das *p*-Aethyl-Chloracetophenon (oder *p*-Chloracetyl-Aethylbenzol), hergestellt aus Chloracetylchlorid, Aethylbenzol und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff. Dieses Keton krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln und schmilzt bei 37–39°.

10 g dieses Halogenketones erhitzten wir 3 Stdn. mit 25 g Phosphorpentachlorid am Rückflusskühler, gossen alsdann das Gemisch in viel kaltes Wasser und zogen mit Aether aus. Nach dem Abdestilliren des Aethers ging bei 265° ein farbloses Oel, das gewünschte Dichlorstyrol, über. Um ein vollkommen reines Product zu erhalten, muss man die Destillation mindestens 3 Mal wiederholen. Das *p*-Aethyl-α-β-Dichlorstyrol hat das spec. Gew. 1.2565 bei 17°.

0.3120 g Sbst.: 0.4382 g AgCl.

$C_{10}H_{10}Cl_2$. Ber. Cl 35.2. Gef. Cl 34.7.

Durch 3-stündiges Erhitzen dieses Styroles mit alkoholischem Kali erhielten wir das

p-Aethylphenyl-Chloracetylen, ($C_2H_5.C_6H_4.C:C.Cl$),

als gelbes, bei 35 mm Druck zwischen 160 und 170° siedendes Oel. Spec. Gew. 1.0871 bei 17°. Diese Substanz riecht intensiv nach Apfelsinen.

0.2437 g Sbst.: 0.2168 g AgCl.

$C_{10}H_9Cl$. Ber. Cl 21.6. Gef. Cl 22.0.

Das

p-Aethylphenyl-Acetylen, $C_2H_5.C_6H_4.C:CH$,

erhielten wir auf dieselbe Weise, wie schon beim *p*-Tolyl-Acetylen ausführlich angegeben ist. Das *p*-Aethyl-α-β-Dichlorstyrol giebt in

ätherischer Lösung sehr leicht seine beiden Chloratome an metallisches Natrium ab. Dieses Acetylen riecht stark nach Anis, siedet unter 10 mm Druck bei 110° und hat das spec. Gew. 0.9086 bei 18°. Die Ausbeute ist gut.

0.2643 g Sbst.: 0.8916 g CO_2, 0.1912 g H_2O.

$C_{10}H_{10}$. Ber. C 92.3, H 7.7.
Gef. » 92.0, » 8.0.

Die entsprechenden homologen Derivate stellten wir sowohl vom Cumol als auch vom Mesitylen her.

Das *p*-Chloracetyl-Cumylketon schmilzt bei 55–56° und krystallisirt aus Alkohol in schönen, langen Nadeln. Das Keton wird nach der schon oft beschriebenen Methode erhalten. 1 Theil des Ketones vermischten wir mit 2 Theilen Phosphorpentachlorid und erhitzten dieses Gemenge 2 Stdn. auf 140–150° im Oelbade. Das dickflüssige Oel wurde mit Wasser versetzt, mit Aether extrahirt und dann destillirt. Zwischen 190° und 200° ging bei 23 mm Druck ein fast farbloses Oel über, welches den Chlorgehalt des *p*-Isopropyl-α-β-Dichlorstyrols hatte. Spec. Gew. 1.2736 bei 17°.

0.3227 g Sbst.: 0.4335 g AgCl.

$C_{11}H_{12}Cl_2$. Ber. Cl 33.0. Gef. Cl 33.23.

Dieses Dichlorstyrol führten wir durch 3–4 Stdn. langes Kochen mit concentrirter, alkoholischer Kalilauge in das

p-Isopropylphenyl-Chloracetylen, $(CH_3)_2CH.C_6H_4.C:C.Cl$,

über. Bei einem Druck von 30 mm siedet das Chloracetylen, ein schwach gelb gefärbtes Oel, zwischen 170–180°. Spec. Gew. 1.0852 bei 17°. Zur vollkommenen Reinigung muss die Destillation 2 Mal wiederholt werden.

0.3014 g Sbst.: 0.2433 g AgCl.

$C_{11}H_{11}Cl$. Ber. Cl 19.9. Gef. Cl 19.99.

Dem *p*-Isopropyl-α-β-Dichlorstyrol entzogen wir in ätherischer Lösung mit metallischem Natrium die beiden Chloratome und gelangten so zu dem

p-Isopropylphenyl-Acetylen, $(CH_3)_2CH.C_6H_4.C\,CH$.

Diese Substanz riecht stark ätherisch, siedet bei 10 mm Druck zwischen 110–120° und hat das spec. Gew. 0.9124 bei 17°.

0.1572 g Sbst.: 0.5268 g CO_2, 0.1170 g H_2O.

$C_{11}H_{12}$. Ber. C 91.6, H 8.40.
Gef. » 91.4, » 8.27.

Die Isomeren lieferte uns das Chloracetyl-Mesitylen, welches von Collet[1]) hergestellt und auch näher beschrieben ist.

[1]) Chem. Centralblatt 1897, II, 26.

Das

symm. Trimethyl-α-β-Dichlorstyrol, $(CH_3)_3C_6H_2.CCl{:}CH.Cl$ (1.3.5.),

ist ein farbloses, zwischen 285—289° siedendes Oel. Um ein vollkommen reines Product zu erhalten, muss 3—4 Mal destillirt werden. Spec. Gew. 1.1998 bei 17°.

0.2710 g Sbst.: 0.3650 g AgCl.

$C_{11}H_{12}Cl_2$. Ber. Cl 33.0. Gef. Cl 33.32.

Aus diesem Styrol erhielten wir leicht das

symm. Trimethylphenyl-Chloracetylen, $(CH_3)_3C_6H_2.C{:}C.Cl$ (1.3.5.),

als schwach gelb gefärbtes, bei 20 mm und 180—190° siedendes Oel. Spec. Gew. 1.0349 bei 18°.

Auch hier ist zweimaliges Destilliren zur Reinigung nöthig.

0.2439 g Sbst.: 0.2972 g AgCl.

$C_{11}H_{11}Cl$. Ber. Cl 19.9 Gef. Cl 20.3.

Symm. Trimethylphenyl-Acetylen, $(CH_3)_3C_6H_2.C{\cdot}CH$ (1.3.5.),

riecht ätherisch, ist ein gelblich gefärbtes Oel und siedet unter 20 mm Druck bei 168—175°. Spec. Gew. 0.8731 bei 17°.

0.2005 g Sbst.: 0.6719 g CO_2, 0.1570 g H_2O.

$C_{11}H_{12}$. Ber. C 91.6, H 8.4.
Gef. » 91.4, » 8.7.

Chloracetyl-Cymol, $(CH_3)_2CH.C_6H_3(CH_3).CO.CH_2.Cl$,

krystallisirt aus gut abgekühltem Alkohol in langen Nadeln, die zwischen 18—20° schmelzen.

0.2159 g Sbst.: 0.1447 g AgCl.

$C_{12}H_{15}OCl$. Ber. Cl 16.6. Gef. Cl 16.58.

Das aus diesem Keton erhaltene

1-Methyl-4-Isopropyl-α-β-Dichlorstyrol,
$(CH_3)_2.CH.C_6H_3(CH_3).CCl{:}CH.Cl$,

ist ein farbloses Oel, welches bei 268° siedet und das spec. Gew. 1.1296 besitzt.

0.2710 g Sbst.: 0.3475 g AgCl.

$C_{12}H_{14}Cl_2$. Ber. Cl 31.0. Gef. Cl 31.6.

1-Methyl-4-Isopropylphenyl-Chloracetylen,
$(CH_3)_2.CH.C_6H_3CH_3.C{:}C.Cl$,

geht im Vacuum bei 40 mm und 215° als hellgelbes Oel über. Spec. Gew. 1.0512 bei 17°.

0.2847 g Sbst.: 0.2186 g AgCl.

$C_{13}H_{15}Cl$. Ber. Cl 18.4. Gef. Cl 18.9.

1-Methyl-4-Isopropylphenyl-Acetylen,
$(CH_3)_2CH.C_6H_3(CH_3).C:CH$,

bildet sich in reichlicher Menge aus dem betreffenden Dichlorstyrol. Es ist ein hellgelbes Oel und siedet bei 50 mm Druck zwischen 128—130°. Spec. Gew. 0.8882 bei 17°.

0.2563 g Subst.: 0.8552 g CO_2, 0.2099 g H_2O.

$C_{12}H_{14}$. Ber. C 91.1, H 8.9.
Gef. » 91.0, » 9.1.

Die Natriumsalze der angegebenen Acetylene bilden sich beim Eintragen von metallischem Natrium in eine ätherische Lösung der Acetylene. Es sind leicht zersetzliche Substanzen; sie zersetzen sich schon beim Reiben auf Thonscheiben. Wasser zerlegt diese Salze in Natriumhydroxyd und die betreffenden Acetylene.

Sowohl alle Chloracetylene, als auch die reinen Acetylene riechen nach ätherischen Oelen.

Diese Reactionen haben wir noch auf verschiedene Halogenketone [1]), z. B. $Cl.C_6H_4.CO.CH_2.Cl$, $Br.C_6H_4.CO.CH_2.Cl$, wie auf Naphtylchlorketone ausgedehnt und werden in Kürze hierüber berichten.

Rostock, den 14. November 1900.

---

539. Franz Kunckell und K. Eras: Ueber einige Methoxyl-Chlorstyrole.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium zu Rostock.]

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 15. November.)

F. Kunckell und Friedrich Johannssen [2]) theilten vor einigen Jahren die Darstellung des Chloracetylanisols und des Dichloracetyl-Anisols mit.

Wir haben auf beide Verbindungen Phosphorpentachlorid einwirken lassen und erhielten so folgende Chlorstyrole.

p-Methoxyl-α-β-Dichlorstyrol, $(CH_3O.C_6H_4.CCl:CH.Cl)$ (1. 4.).

10 g Chloracetylanisol erhitzten wir mit der berechneten Menge (10 g) Phosphorpentachlorid 2½ Stunden lang auf dem Wasserbad.

---

[1]) Hr. cand. chem. Hildebrandt erhielt aus dem von Victor Meyer dargestellten Di-Chloracetyl-Mesitylen, $(CH_2Cl.CO)_2C_6H(CH_3)_3$, das Bisdichloräthylen-Mesitylen, $(CHCl:CCl)_2C_6H(CH_3)_3$, als dickes, unter 14 mm Druck bei 200—210° siedendes Oel. Spec. Gew. 1.350 bei 18°. Kunckell.

[2]) Diese Berichte 30, 1715.

Ueberschüssiges Phosphorpentachlorid darf nicht zugefügt werden, weil sonst leicht das Phosphorchlorid chlorirend auf den aromatischen Rest einwirkt. Nach dem Erkalten der Reactionsmasse wurde diese in Wasser gegeben und mit Aether ausgeschüttelt. Darauf wurde der Aether verdunstet und die zurückbleibende ölige Masse im Vacuum destillirt. Bei 12 mm Druck und 155° ging das *p*-Methoxyl-α,β-Dichlorstyrol als farblose Flüssigkeit über, die beim Erkalten erstarrte. Specifisches Gewicht 1.291 bei 18°. Unter gewöhnlichem Druck siedet das Styrol bei 268°, kleine Mengen zersetzen sich bei dieser Destillation.

0.4012 g Sbst.: 0.5699 g AgCl. — 0.2870 g Sbst.: 0.5530 g CO_2, 0.1001 g H_2O.

$C_9H_8OCl_2$. Ber. Cl 34.98, C 53.2, H 3.8.
Gef. » 35.10, » 52.5, » 3.8.

Bis-Dichloräthylen-Anisol, $(CHCl:CCl)_2C_6H_3.OCH_3$.

Dieses zwei Dichloräthylenreste enthaltende Anisolderivat erhielten wir durch dreistündiges Erhitzen auf freier Flamme von Di-Chloracetyl-Anisol mit etwas mehr als der berechneten Menge Phosphorpentachlorid. Die mit Eiswasser zersetzte Masse wurde ebenfalls mit Aether extrahirt. Nachdem der Aether verjagt war, destillirte im Vacuum bei 17 mm Druck zwischen 160—170° eine schwach gelbliche Flüssigkeit über. Specifisches Gewicht 1.460 bei 21°.

0.2820 g Sbst.: 0.5373 g AgCl. — 0.1816 g Sbst: 0.2988 g CO_2, 0.0535 g H_2O.

$C_{11}H_8OCl_4$. Ber. Cl 47.6, C 44.3, H 2.7.
Gef. » 47.1, » 44.1, » 3.2.

Während die Halogenatome in den bisher bekannten Dichlorstyrolen leicht durch Kochen mit alkoholischem Kali zum Theil als Salzsäure abgespalten werden können, gelingt diese Reaction bei obigen Methoxylstyrolen nur im geschlossenen Rohr. Metallisches Natrium entzieht bei gewöhnlicher Temperatur, ebenso bei längerem Erhitzen auf dem Wasserbad, diesen Styrolen die Halogenatome nicht. Letztgenannte Reaction vollzieht sich bei den Methyl-, Aethyl- u. s. w. -Dichlorstyrolen leicht unter Bildung von Acetylenderivaten. In den Methoxyl-α-β-Dichlorstyrolen sitzen die Chloratome ausnergewöhnlich fest.

Es ist uns gelungen, durch Erhitzen obiger Methoxyl-Dichlorstyrole mit alkoholischem Kali im Schiessrohr auf 120° halogenärmere Verbindungen zu erhalten, deren Untersuchung noch nicht beendet ist.

Die Reaction ist auf die Homologen des Anisols ausgedehnt.

Rostock, den 14. November 1900.

540. Carl Bülow: Beitrag zur Kenntniss der Phenylmethylpyrazoldicarbonsäuren.

[Mittheilung aus dem Laboratorium des chemischen Institutes der Universität Tübingen.]

(Eingeg. am 5. Novbr.; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. R. Wolffenstein).

Die ausschlaggebenden Gründe, welche Hrn. Schlesinger und mich[1]) veranlassten, den unter Abspaltung von Essigsäure aus [Anilinazo]-diacetbernsteinsäureester durch Kochen mit Wasser entstehenden Körper von der empirischen Formel $C_{15}H_{18}O_4N_2$ als 1-Phenyl-3-methyl-[isopyrazol]-4.5-dicarbonsäureester zu bezeichnen, anstatt ihn, wie so viel näher lag, als 1-Phenyl-5-methyl-[pyrazol]-3.4-dicarbonsäureester anzusehen, sind zu suchen:

1. In der von Hrn. Stolz[2]) bestätigten Thatsache, dass unsere aus dem entsprechenden Ester durch vollständige Verseifung entstehende Dicarbonsäure nicht nur den von Knorr und Laubmann[3]) angegebenen Schmelzpunkt von 198° ihrer Phenylmethyl-[pyrazol]-dicarbonsäure nicht besitzt, sondern um 49° höher schmilzt, und dass ausserdem ihre sonstigen physikalischen Eigenschaften, wie Löslichkeit und Krystallform, erheblich von dem Knorr-Laubmann'schen Präparat abweichen.

2. In dem ebenfalls völlig verschiedenen Charakter unseres bei 198° unter Zersetzung schmelzenden, in grossen, derben, langgestreckten Tafeln krystallisirenden Platindoppelsalzes derjenigen Base, welche durch Abspaltung beider Carboxylgruppen erhalten werden kann, gegenüber den Eigenschaften der entsprechenden Knorr-Laubmann'schen, bezw. Claisen'schen[4]) Verbindung.

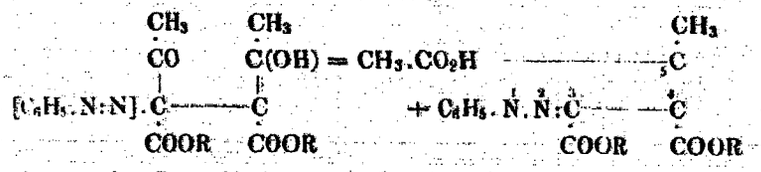
Jene beiden stellten aus ihrer oben erwähnten, bei 198° schmelzenden Pyrazoldicarbonsäure ein Phenylmethylpyrazol dar, dessen Platindoppelsalz »aus Salzsäure mit 2 Mol. Wasser in langen Nadeln krystallisirt, die bei 147° schmelzen und sich über 150° zersetzen«.

Inzwischen hat Hr. Stolz durch partielle Kohlensäureabspaltung aus unserer Dicarbonsäure eine Phenylmethylpyrazolmonocarbonsäure erhalten, die identisch mit der von Claisen aufgefundenen 1-Phenyl-5-methyl-[pyrazol]-4-carbonsäure[5]) ist; eine Thatsache, die auch uns bei unseren weiteren Untersuchungen auf diesem Gebiet, bereits vor der Publication von Stolz bekannt geworden war. Durch diese Beobachtung musste unsere Annahme der Bildung von Isopyrazolderivaten aus [Anilinazo]-diacetbernsteinsäureester ohne Weiteres dann als hinfällig erscheinen, wenn gleichzeitig der Beweis

[1]) Diese Berichte 32, 2880. [2]) Diese Berichte 33, 262.
[3]) Diese Berichte 22, 177. [4]) Ann. d. Chem. 278, 291.
[5]) Ann. d. Chem. 278, 271 und 295, 313.

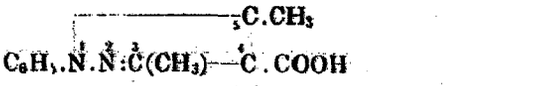
erbracht werden konnte, dass die Knorr-Laubmann'schen Angaben über die Oxydation des 1-Phenyl-3.5-dimethyl-[pyrazol]-4-carbonsäure der Ergänzung bedürfen.

Da die Bildungsweise unserer, bei 247° schmelzenden Säure, die jetzt im Sinne der Gleichung:



als normales Pyrazolderivat anzusehen ist, absolut eindeutig erfolgt, so muss sie als 1-Phenyl-5-methyl-[pyrazol]-3.4-dicarbonsäure bezeichnet werden. Dann ist aber ohne Weiteres zu schliessen, dass dem Knorr-Laubmann'schen Präparat vom Schmp. 198° diese Bezeichnung nicht zukommen kann.

Ich habe mich bemüht, den Widerspruch zu lösen. Knorr und Laubmann gewinnen durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Aethyliden- oder Acetyl-Acetessigester eine Monocarbonsäure folgender Constitution



Durch Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung soll dass in 3-Stellung befindliche Methyl angegriffen werden, da »das bei der Destillation der Dicarbonsäure gewonnene Pyrazol — selbst beim Abkühlen auf minus 20° — flüssig bleibt«. Es kann deshalb nicht 1-Phenyl-3-methylpyrazol, welches krystallisirt, sondern muss das isomere 1-Phenyl-5-methylpyrazol sein.

Ich habe nun gefunden, dass die Oxydation der Knorr und Laubmann'schen 1-Phenyl-3.5-dimethyl-[pyrazol]-4-carbonsäure nicht nur in dem oben angenommenen einseitigen Sinne erfolgt, sondern, dass gleichzeitig, in erheblicher Menge, auch die in 5-Stellung stehende Methylgruppe oxydirt wird, sodass demgemäss neben einander die bei 202—203° (198°) schmelzende 1-Phenyl-3-methyl-[pyrazol]-4-5-dicarbonsäure, und die bei 247° schmelzende 1-Phenyl-5-methyl-[pyrazol]-3.4-dicarbonsäure entstehen, während je nach der Oxydation mehr oder weniger 1-Phenyl-3.5-dimethyl-[pyrazol] 4-carbonsäure vom Schmelzpunkt 197° unverändert bleibt.

Das Gemenge dieser 3 Säuren hat, wenn es aus der alkalisch reagirenden, vom Mangansuperoxyd getrennten Flüssigkeit, nach Knorr und Laubmann's Angaben, durch verdünnte Schwefelsäure ausgefällt wird, den von ihnen angegebenen Schmp. 198°. Es liefert durch totale Abspaltung der Carboxylgruppen ein nicht krystallisirendes

Basengemisch, bestehend aus 1-Phenyl-3-methyl-, 1-Phenyl-5-methyl- und 1-Phenyl-3.5-dimethyl-Pyrazol.

Die Trennung der drei genannten Carbonsäuren, aus denen dann nach bekannter Methode die dazu gehörenden einheitlichen Basen gewonnen werden können, gelingt auf folgende Weise:

Durch das Studium unserer 1-Phenyl-5-methyl-[pyrazol]-3.4-dicarbonsäure hatte sich ergeben, dass sie durch Essigsäure nicht, leicht indessen durch Mineralsäuren ausfällbar ist. Dasselbe Verhalten musste die isomere 4.5-Dicarbonsäure zeigen, während dementgegen die 1-Phenyl-3.5-dimethyl-[pyrazol]-4-monocarbonsäure schon durch Essigsäure zur Abscheidung gebracht werden kann. Unter Berücksichtigung dieser Eigenschaften trennt man die Monocarbonsäure von beiden Dicarbonsäuren.

Oxydirte man die 1-Phenyl-3.5-dimethyl-[pyrazol]-4-carbonsäure in concentrirter Lösung, indem man auf einmal die nöthige Permanganatmenge in fester Form hinzufügt, so ergab sich, dass ein Theil des angewandten Materials vollkommen verbrannte, ein grosser Theil unverändert blieb und von den überhaupt gebildeten Dicarbonsäuren kamen 10 — 35 pCt. auf die bei 247° schmelzende, der verbleibende Rest auf die isomere 4.5-Dicarbonsäure.

Sie wurden folgendermaassen von einander getrennt:

Versuch I: Nach dem Ausfällen der 1-Phenyl-3.5-dimethyl-[pyrazol]-4-carbonsäure wird die essigsaure Lösung zum Sieden erhitzt, mit Salzsäure angesäuert, und die krystallinisch abgeschiedene Säure bei 78° abfiltrirt.

Ausbeute A: 0.6 g Schmp. 235—238°.

Das Filtrat lässt man ganz langsam bis auf 45° abkühlen und filtrirt dann schnell.

Ausbeute B: 0.35 g Schmp. 203—223°.

Aus diesem dritten Filtrat scheiden sich nach 12-stündigem Stehen ab.

Ausbeute C: 0.32 g Schmp. 203—204°.

Gesammtausbeute an Dicarbonsäure also 1.27 g.

Verarbeitung der Ausbeute A: Die gewonnenen 0.6 g werden mit 50 ccm Wasser übergossen, zu dem 3 ccm 10-procentige Sodalösung hinzugefügt worden waren. Man erhitzt nun zum Sieden, fügt vorsichtig, damit kein Ueberschäumen erfolge, 5 ccm reine, 36-procentige Salzsäure hinzu und filtrirt den entstandenen krystallinischen Niederschlag bei 75° ab. Ausbeute A': 0.37 g. Schmp. 247°.

Aus dem etwas eingedampften Filtrat von A' gewinnt man 0.2 g Säure vom Schmp. 202—204°.

Ausbeute B, ebenso verarbeitet, ergab 0.08 g Säure vom Schmp. 247° und 0.23 g Säure vom Schmp. 203—204°.

Demnach wurden aus 1.26 g Dicarbonsäuregemisch 0.45 g 1-Phenyl-5-methyl-[pyrazol]-3.4-dicarbonsäure vom Schmp. 247°, gleich 35 pCt. der Gesammtmenge, und 0.75 g der isomeren 1-Phenyl-3-methyl-[pyrazol]-4.5-dicarbonsäure, vom vorläufigen Schmp. 202—204°, erhalten.

Versuch II. — 8 g reine 1-Phenyl-3.5-dimethyl-[pyrazol]-4-carbonsäure werden durch Zusatz von 12 g calc. Soda in 250 ccm Wasser gelöst. Man erhitzt zum Sieden und lässt im Lauf von zwei Stunden eine Lösung von 12 g Permanganat in 250 ccm Wasser hinzutropfen, kocht noch so lange, bis man eine vollkommen farblose Lösung erhalten hat und filtrirt heiss vom ausgeschiedenen Mangansuperoxyd ab. Das Volumen der alkalischen Flüssigkeit beträgt 325 ccm. Essigsäure fällt aus ihr

a) 0.3 g unveränderte Monocarbonsäure.

Das Filtrat von a wird zum Sieden erhitzt; dann fügt man 20 ccm 36-procentige Salzsäure hinzu, lässt bis 48° abkühlen und filtrirt die Krystallisation b ab.

b) Ausbeute: 2 g. Schmp. 200°.

Das Filtrat von b bleibt 18 Stunden lang stehen.

c) Ausbeute: 2.1 g. Schmp. 203—225°.

Das Filtrat von c wird abermals mit 20 ccm Salzsäure versetzt und auf die Hälfte des Volumens eingedampft.

d) Ausbeute: 1.5 g lange, derbe Nadeln vom Schmp. 100—108°, die noch nicht näher untersucht wurden. Das Filtrat blieb unberücksichtigt.

Gesammtausbeute an Dicarbonsäuren also 4.1 g.

Durch Umarbeiten der Ausbeute c gewinnt man zunächst 1.05 g einer bei 225—230° schmelzenden Säure und aus ihr endlich 0.35 g reine 1-Phenyl-5-methyl-[pyrazol]-3.4-dicarbonsäure vom Schmp. 247°.

Die für die isomere Säure in Betracht kommenden Krystallfractionen ergeben insgesammt 2.7 g Ausbeute, sodass also bei diesem Versuche in Summa 3.05 g Pyrazoldicarbonsäuren entstanden, von denen ca. 12 pCt. die bei 247° schmelzende Säure sind.

Die durch die Oxydationsmethode gewonnene 1-Phenyl-5-methyl-[pyrazol]-3.4-dicarbonsäure zeigt alle Eigenschaften, welche bereits an dem aus [Anilin-azo]-diacetbernsteinsäureester gewonnenen Präparat beobachtet wurden: Durch Abspaltung einer Carboxylgruppe gewinnt man die bei 166° schmelzende 1-Phenyl-5-methyl-[pyrazol]-4-monocarbonsäure und durch Abspaltung beider das ölige 1-Phenyl-5-Methylpyrazol, dessen Platindoppelsalz den Schmp. 198—199° besitzt.

0.1412 g Sbst.: 0.3039 g CO_2, 0.0585 g H_2O. — 0.1290 g Sbst.: 0.2763 g CO_2, 0.0512 g H_2O. — 0.1304 g Sbst.: 15.2 ccm N (21°, 732 mm).

$C_{12}H_{10}O_4N_2$. Ber. C 58.5, H 4.1, N 11.4.
Gef. » 58.7, 58.4, » 4.6, 4.4, » 11.6.

Was nun die von Knorr als 1-Phenyl-5-methyl-[pyrazol]-3.4-dicarbonsäure bezeichnete Substanz, die, mehrfach umkrystallisirt, bei 202—203° schmilzt, betrifft, so ist sie von jetzt ab anzusehen als 1-Phenyl-3-methyl-[pyrazol]-4.5-dicarbonsäure; denn es lässt sich aus ihr durch Erhitzen über ihren Schmelzpunkt und dann folgende schnelle Destillation ein Product gewinnen, aus dem eine bei 192½—193° schmelzende Monosäure erhalten werden kann, die in allen ihren Eigenschaften identisch ist mit der von L. Balbiano und

O. Severini[1]) hergestellten und als 1-Phenyl-3-methyl-[pyrazol]-4-carbonsäure erkannten Säure. Die Methylgruppe steht also in 3-Stellung; deshalb können die beiden Carboxyle sich nur in 4 und 5 befinden.

Als Nebenproduct bildet sich bei der Destillation der Dicarbonsäure, durch totale Entcarboxylirung, das 1-Phenyl-3-methylpyrazol. Man trennt die beiden Körper, indem man die Base mit Wasserdämpfen übertreibt, oder sie aus der sodaalkalisch gemachten, wässrigen Suspension des Destillats mit Aether extrahirt. Die Monocarbonsäure wird durch Ansäuern mit Essigsäure ausgeschieden. Aus Wasser oder ganz verdünntem Alkohol umkrystallisirt, bildet sie lange, weisse Nadeln vom Schmp. 192½—193°.

0.0872 g Sbst.: 0.2080 g CO_2, 0.0434 g H_2O. — 0.2235 g Sbst.: 0.5331 g CO_2, 0.1026 g H_2O.

$C_{11}H_{10}O_2N_2$. Ber. C 65.3, H 4.9.
Gef. » 65.0, 65.0, » 5.5, 5.1.

Aus den Darstellungsmethoden der beiden bei 166° und 193° schmelzenden, vorstehend genannten Phenyl-methyl-[pyrazol]-monocarbonsäuren ergiebt sich, dass diejenige Carboxylgruppe, welche an dem durch zwei Kohlenstoffatome begrenzten Kohlenstoffatom des Pyrazolkerns hängt, weit stabiler ist, als wenn sie an einem der beiden Kohlenstoffatome sitzt, die gleichzeitig von Stickstoff und Kohlenstoff flankirt werden, eine Gesetzmässigkeit, auf die bereits Claisen[2]) bei anderer Gelegenheit aufmerksam gemacht hat.

---

541. Fr. Fichter und Sylvain Hirsch: Zur Kenntniss des β-Lactons der asymmetrischen Dimethyläpfelsäure.

(Eingegangen am 13. November.)

Die Entdeckung der Lactone durch Fittig und Bredt[3]) erfolgte im Verlaufe der systematischen Untersuchungen Fittig's über die ungesättigten Säuren. Die Halogenwasserstoffadditionsproducte jener Säuren liessen sich in zwei Klassen theilen: die (aus den $\alpha\beta$-ungesättigten Säuren erhaltenen) β-gebromten Säuren spalten bei der Behandlung mit Natriumcarbonat Bromwasserstoff und Kohlendioxyd ab unter Bildung ungesättigter Kohlenwasserstoffe[4]); die (aus den $\beta\gamma$-ungesättigten Säuren erhaltenen) γ-gebromten Säuren aber verlieren meist

[1]) Diese Berichte 25, Ref. 941. [2]) Diese Berichte 24, 1893.
[3]) Ann. d. Chem. 200, 58 ff.
[4]) Neben der Kohlenwasserstoffbildung verlaufen noch andere Reactionen. Vergl. hierüber Fittig, diese Berichte 27, 2662.

schon bei Behandlung mit Wasser nur Bromwasserstoff und geben eben die Lactone. Die auffallende Aehnlichkeit zwischen beiden Reactionen fand durch E. Erlenmeyer[1]) klaren Ausdruck: er formulirte die Bildung des Styrols aus Phenyl-β-brompropionsäure beim Behandeln mit Natriumcarbonat derart, dass als Zwischenproduct ein β-Lacton auftritt:

$$\begin{matrix} C_6H_5.CHBr.CH_2 \\ NaO.CO \end{matrix} \longrightarrow NaBr + \begin{matrix} C_6H_5.CH.CH_2 \\ O-CO \end{matrix} \longrightarrow CO_2 + C_6H_5.CH:CH_2.$$

Das hypothetische β-Lacton ist nicht existenzfähig, es spaltet sich sofort in Styrol und Kohlendioxyd; die in ganz analoger Reaction entstehenden γ-Lactone aber sind beständig und unterliegen keiner weiteren Zersetzung.

Wenige Jahre später konnte Einhorn[2]) bei der Behandlung der o-Nitrophenyl-β-brompropionsäure mit Natriumcarbonat das von Erlenmeyer als Zwischenproduct vermuthete β-Lacton isoliren, und diesem ersten β-Lacton folgten später noch verschiedene andere nach. Alle diese β-Lactone zeigen die gemeinsame Eigenschaft, dass sie bei erhöhter Temperatur, meist schon beim Kochen mit Wasser, Kohlendioxyd abspalten und in die entsprechenden, ungesättigten Verbindungen übergehen[3]); sie fügen sich also alle in den Rahmen der Anschauungen von Fittig und Erlenmeyer, nach welcher im Allgemeinen nur γ-Lactone beständig sind, β-Lactone aber, wenn sie auch als Zwischenproducte in manchen Fällen gefasst werden können, sich bei erhöhter Temperatur, meist schon beim Kochen mit Wasser, in Kohlendioxyd und ungesättigte Kohlenwasserstoffe spalten.

Nun haben A. v. Baeyer und Villiger[4]) im Jahre 1897 aus dem Monobromsubstitutionsproduct der asymmetrischen Dimethylbernsteinsäure durch Behandlung mit Silberoxyd und Wasser eine β-Lactonsäure der Fettreihe erhalten, welche bei der Destillation anscheinend unzersetzt übergeht, jedenfalls keine Abspaltung von Kohlendioxyd erleidet und also in dieser Beziehung sich von allen bisher bekannten β-Lactonen unterscheidet. Eine nähere Untersuchung dieses merkwürdigen Ausnahmefalles war uns um so wichtiger, als Fichter und

[1]) Diese Berichte 13, 305. [2]) Diese Berichte 16, 2209.

[3]) Das β-Lacton aus *Py*-1-Chinolyl-β-Brompropionsäure lässt sich zwar nicht direct in das entsprechende Chinolyläthylen überführen, wohl aber resultirt das Chinolyläthylen, offenbar aus intermediär gebildetem Lacton, bei der Behandlung der *Py*-1-Chinolyl-β-Brompropionsäure mit Natriumcarbonat in der Wärme. Vergl. Einhorn und Lehnkering, Ann. d. Chem. 246, 172, 174.

[4]) Diese Berichte 30, 1954.

Krafft[1]) die Entstehung der Vinylessigsäure aus β-Oxyglutarsäure durch Destillation im Vacuum unter Annahme der intermediären Bildung einer β-Lactonsäure, die ihrerseits leicht Kohlendioxyd verlieren sollte, erklärt hatten: wenn das β-Lacton der asymmetrischen Dimethyläpfelsäure unzersetzt destillirte, so war jene Erklärung kaum haltbar.

Im Folgenden sollen nun unsere Versuche über die Destillation des β-Lactons der asymmetrischen Dimethyläpfelsäure beschrieben werden.

Das Ausgangsmaterial.

Die durch Bromirung der asymmetrischen Dimethylbernsteinsäure nach der Hell-Volhard'schen Methode resultirende Monobrom-*as.*-dimethylbernsteinsäure wurde von v. Baeyer und Villiger nicht in analysenreinem Zustand gewonnen; die Reindarstellung gelang uns leicht in Folge der zufälligen Beobachtung, dass die Säure unter Bildung des Anhydrids unzersetzt flüchtig ist.

Das Product der Bromirung der asymmetrischen Dimethylbernsteinsäure[2]) wurde nach dem Trocknen auf Thontellern direct der Destillation im Vacuum unterworfen. Schon bei ziemlich niedriger Temperatur spalten sich reichliche Mengen von Wasser ab; dann steigt das Thermometer rasch, und zwischen 120—130° geht das Anhydrid der Monobrom-*as.*-dimethylbernsteinsäure als farbloses Oel über; bei erneuter Destillation stellte sich der Siedepunkt des Anhydrids scharf auf 121—123° bei 13 mm ein. Das Destillat erstarrt bald zu einem Gewirr dicker Nadeln vom Schmp. 45°. Der Körper besitzt die Formel

$$(CH_3)_2C \begin{matrix} CO \\ CH\,Br - CO \end{matrix} > O.$$

$C_6H_7BrO_3$. Ber. C 34.78, H 3.38, Br 38.65.
Gef. » 34.76, » 3.58, » 38.75.

Die durch fortgesetztes Schütteln hergestellte, wässrige Lösung des Anhydrids erstarrt im Vacuumexsiccator zu einem äusserst harten, dichten Krystallkuchen von reiner Monobrom-*as.*-dimethylbernsteinsäure, die den Schmp. 153° aufwies[3]).

$C_6H_9BrO_4$. Ber. C 32.00, H 4.00, Br 35.55.
Gef. » 31.63, » 3.98, » 36.03.

[1]) Diese Berichte 32, 2799.

[2]) Wir verwendeten immer die berechneten Mengen von 3 Mol.-Gew. Dimethylbernsteinsäure, 2 Mol.-Gew. Phosphortribromid und 10 Atom-Gew. Brom; die Bromirung wurde durch mechanisches Schütteln des ganz aus Glas hergestellten Apparates wesentlich unterstützt.

[3]) Durch Umkrystallisiren aus einem geeigneten Lösungsmittel dürfte sich dieser Schmelzpunkt noch höher treiben lassen — uns ist es leider nicht gelungen, ein geeignetes Lösungsmittel zu finden.

Beim Lösen des Anhydrids in (nicht wasserfreiem) Benzol erhielten wir rundliche Aggregate feiner Nädelchen vom Schmp. 133°, welche aus krystallbenzolhaltiger Monobrom-*as.*-dimethylbernsteinsäure bestehen [1]).

$C_6H_9BrO_4 + {}^1/_2\,C_6H_6$. Ber. Br 30.30. Gef. Br 30.37.

Diese Krystalle verwittern aber sehr rasch schon an der Luft unter gleichzeitigem Ansteigen des Schmelzpunktes bis auf 143° und zeigen dann wieder die Zusammensetzung der reinen Monobrom-*as.*-dimethylbernsteinsäure.

$C_6H_9BrO_4$. Ber. Br 35.55. Gef. Br 35.39.

Der niedrige Schmelzpunkt dieser Säure erklärt sich vermuthlich durch geringe Beimengung von Anhydrid.

Die reine Monobrom-*as.*-dimethylbernsteinsäure lässt sich natürlich genau ebenso wie die rohe Säure durch Behandlung mit Silberoxyd in die β-Lactonsäure überführen. Die Letztere wurde nach v. Baeyer und Villiger in Form ihres Hydrats aus Aether-Benzol krystallisirt und so in Täfelchen vom Schmp. 54—56° erhalten.

Die Destillation der β-Lactonsäure im Vacuum.

v. Baeyer und Villiger beschreiben die Destillation der β-Lactonsäure folgendermaassen: »Erhitzt man das Lacton bei gewöhnlichem Druck, so geht das Krystallwasser fort, und dann destillirt bei 250—260° eine dickliche Flüssigkeit, während nur geringer Rückstand bleibt. Das Destillat enthielt eine geringe Menge von flüchtigen Säuren, nach deren Verjagung der Syrup allmählich zu einer Krystallmasse erstarrte, die nicht näher untersucht wurde. Es hatte also nur eine minimale Abspaltung von Kohlensäure stattgefunden« [2]).

Wir haben diese Destillation im Vacuum durchgeführt.

Erster Versuch: 5 g wasserhaltige β-Lactonsäure wurden bei 13 mm Druck aus einem Paraffinbade destillirt. Zuerst ging Wasser über, nachher, zwischen 145—160°, ein wasserhelles Oel; der Rückstand war ganz unbedeutend. Das erhaltene Oel wurde der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, lieferte aber hierbei in voller Uebereinstimmung mit den Beobachtungen v. Baeyer's nur Spuren flüchtiger Säuren. Die rückständige, von flüchtigen Körpern befreite, saure Lösung gab nach dem Eindampfen die gut charakterisirte, aus Essigester in Täfelchen vom Schmp. 129° krystallisirende, asymmetrische Dimethyläpfelsäure.

$C_6H_{10}O_5$. Ber. C 44.44, H 6.17.
Gef. » 44.71, » 6.20.

[1]) Ganz ähnliche Krystalle erhält man direct aus dem Rohproduct durch Krystallisiren aus Benzol: vergleiche auch die analogen Beobachtungen v. Baeyer's.

[2]) Diese Berichte 30, 1956 und 1957.

Die Entstehung der asymmetrischen Dimethyläpfelsäure war uns zunächst noch unerklärlich: denn wenn die β-Lactonsäure bei der Destillation im Vacuum unzersetzt übergegangen war, so konnte sie nicht durch das blosse Kochen mit Wasser bei der Destillation mit Wasserdampf in Dimethyläpfelsäure übergeführt worden sein; die β-Lactonsäure lässt sich sowohl nach den Beobachtungen von Baeyer's als nach unseren eigenen, speciell in Hinsicht auf diese Frage angestellten Versuchen, unverändert aus heissem Wasser krystallisiren.

Zweiter Versuch: Etwa 10 g β-Lactonsäure wurden im Vacuum destillirt und die zwischen 145 und 160° übergegangene Fraction von Neuem der Destillation unterworfen, wobei sie den Sdp. 145—150° zeigte. Diese Portion wurde noch ein drittes Mal destillirt, und dadurch wurde festgestellt, dass das erhaltene ölige Product vollkommen unzersetzt und ohne Hinterlassung eines Rückstandes bei 145—150° unter 13 mm Druck siedet. Wir glaubten noch immer, die unveränderte β-Lactonsäure, natürlich krystallwasserfrei, vor uns zu haben; da sie aber in wasserfreiem Zustand ziemlich niedrig (45—47°) schmilzt, so versuchten wir unser Product in das höher (54—56°) schmelzende Hydrat überzuführen, indem wir es neben Wasser in eine Glocke stellten. In der That erstarrte nun unser Körper nach kurzer Zeit, aber die erhaltenen Krystalle waren wieder asymmetrische Dimethyläpfelsäure, was durch den Schmp. von 129° und durch die charakteristische Krystallisation aus Essigester mit voller Sicherheit constatirt wurde.

Aus diesem Befund ziehen wir den Schluss, dass das Product der Destillation der β-Lactonsäure im Vacuum das Anhydrid der asymmetrischen Dimethyläpfelsäure ist: nur dieses Anhydrid kann beim blossen Stehen in einer mit Wasserdampf gesättigten Atmosphäre in asymmetrische Dimethyläpfelsäure übergehen.

Dritter Versuch: Um diesen Schluss auch analytisch zu begründen, destillirten wir noch 5 g β-Lactonsäure und brachten die Fraction von 145—150° (bei 13 mm) zur Elementaranalyse. Das Anhydrid der asymmetrischen Dimethyläpfelsäure ist freilich sehr hygroskopisch und nahm schon während der möglichst beschleunigten Wägung merkbar an Gewicht zu.

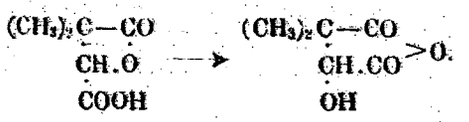
$C_6H_8O_4$. Ber. C 50.00, H 5.55.
Gef. » 49.05, » 5.89.

Das Resultat der Analyse litt natürlich unter dieser rapiden Wasseranziehung; dennoch beweist es mit genügender Schärfe, dass wirklich das der wasserfreien Lactonsäure isomere Anhydrid der asymmetrischen Dimethyläpfelsäure vorliegt.

Vierter Versuch: Dasselbe Anhydrid entsteht auch bei der Destillation der asymmetrischen Dimethyläpfelsäure im Vacuum.

Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck zwar scheint sich die Dimethyläpfelsäure nach den Beobachtungen v. Baeyer's zu zersetzen; die Destillation bei 13 mm Druck aber verläuft unter genau denselben äusseren Erscheinungen wie bei der β-Lactonsäure, indem zuerst Wasser abgespalten wird, und dann, bei 145—150°, das Anhydrid als wasserhelles Oel übergeht; dieses ölige Anhydrid seinerseits verwandelt sich in einer mit Wasserdampf gesättigten Atmosphäre in kurzer Zeit wieder in die krystallisirte asymmetrische Dimethyläpfelsäure.

Aus allen diesen Versuchen folgt, dass das β-Lacton der asymmetrischen Dimethyläpfelsäure bei der Destillation im Vacuum eine Umlagerung erleidet in das isomere Anhydrid der asymmetrischen Dimethyläpfelsäure nach der Formel:



Das β-Lacton der *as.*-Dimethyläpfelsäure zerfällt allerdings bei der Destillation nicht in Kohlendioxyd und Dimethacrylsäure, aber es geht auch nicht unverändert über, sondern es erfährt bei erhöhter Temperatur eine tiefgreifende Umlagerung in einen Körper ganz anderer Natur, der seinerseits ohne Zersetzung destillirt. Dieses Verhalten beruht auf der speciellen Constitution des vorliegenden β-Lactons und ist zweifellos nur ihm eigenthümlich, während wir im Allgemeinen annehmen dürfen, dass die β-Lactonsäure der Fettreihe im Sinne der Anschauungen von Fittig und Erlenmeyer und in Analogie mit den Einhorn'schen β-Lactonen bei erhöhter Temperatur leicht in Kohlendioxyd und ungesättigte Verbindungen zerfallen.

Ein Blick auf die Formel des β-Lactons der asymmetrischen Dimethyläpfelsäure zeigt, dass das in α-Stellung zur lactonringbildenden Carboxylgruppe sich befindende Kohlenstoffatom keine Wasserstoffatome, sondern zwei Methylgruppen trägt. Diesen Umstand hat v. Baeyer in genialer Weise benutzt. Denn nur eine derart constituirte Brombernsteinsäure wird bei der Abspaltung von Bromwasserstoff ein β-Lacton geben, anstatt in Körper der Malein- und Fumar-Säurereihe überzugehen; aber auch nur eine derart constituirte Aepfelsäure wird bei der Destillation ein normales Anhydrid bilden, und nur eine derart constituirte β-Lactonsäure kann als Umlagerungsproduct das normale Anhydrid der entsprechenden Oxysäure liefern.

Für das Verständniss der Umlagerung selbst muss in Betracht gezogen werden, dass das β-Lacton einen Viererring, das Anhydrid der asymmetrischen Dimethyläpfelsäure aber einen Fünferring enthält.

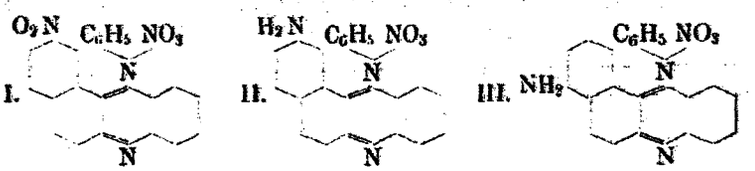
Die Umwandlung des β-Lactons in das Anhydrid kann also veranlasst sein durch Spannungsverhältnisse im Ringsystem, im Sinne der v. Baeyer'schen Spannungstheorie[1]), welche in neuerer Zeit auch von Pinner[2]) für die Erklärung von Stabilitätsverhältnissen in sauerstoffhaltigen Ringen herangezogen worden ist.

Basel, November 1900. Universitätslaboratorium.

542. F. Kehrmann und G. Steiner: Ueber das 12. Isomere des Rosindulins.

(Eingegangen am 10. November.)

Phenylisonaphtophenazoniumnitrat verwandelte sich unter dem Einfluss reiner starker Salpetersäure in ein Gemisch von mindestens zwei Mononitroderivaten. Von diesen konnte Eines leicht in reinem Zustande dargestellt werden. Da es durch Reduction in das kürzlich[3]) beschriebene Isorosindulin No. 10 (Formel II) übergeht, muss ihm Formel I zukommen.



Der andere Nitrokörper wurde nicht in reinem Zustande, sondern nur im Gemisch mit dem Ersteren erhalten. Durch Reduction lieferte er ein neues Isorosindulin, das zwölfte bisher bekannte. Dasselbe konnte leicht rein erhalten werden und entspricht, wie in der folgenden Arbeit bewiesen ist, der Formel III. In den Mutterlaugen beider Nitrokörper scheint noch ein drittes Isomeres enthalten zu sein, da durch Reduction daraus geringe Mengen eines grünlich-gelben Farbstoffs dargestellt werden konnten, der mit keinem der bisher bekannten Isorosinduline identisch ist.

Experimenteller Theil.

Gut getrocknetes, gepulvertes Phenylisonaphtophenazoniumnitrat[4]) wurde in Portionen von je 5 g in je 15—20 ccm abgeblasener, stärkster Salpetersäure unter Eiskühlung eingetragen und das Gemisch nach 24 Stdn. auf zerkleinertes Eis gegossen. Durch gutes Umrühren wird der anfangs harzige Niederschlag bald körnig krystallinisch. Derselbe

[1]) Diese Berichte 18, 2277.
[2]) Diese Berichte 33, 1543.
[3]) Diese Berichte 31, 1937.
[4]) Diese Berichte 30, 2629.

wird nach dem Absaugen und Waschen mit wenig Eiswasser wiederholt mit Alkohol ausgekocht, welcher einen leichter löslichen Antheil auszieht, und die alkoholische Lösung durch Zusatz des mehrfachen Volumens Aether gefällt. Der hellgelbe, flockig krystallinische Niederschlag enthält die Hauptmenge desjenigen Nitrokörpers, welcher durch Reduction das neue Isorosindulin liefert. Der in reinem Alkohol schwerer lösliche Antheil löst sich in diesem Lösungsmittel leicht auf Zusatz von etwa 10 pCt. Wasser. Vermischt man diese Lösung mit Aether, so krystallisiren bald einheitliche, glänzend gelbe Nadeln des Nitrats der Formel I aus, welche in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich sind. Zur Analyse wurde dieses Salz bei 120° getrocknet.

$C_{22}H_{14}N_4O_2$. Ber. N 13.52. Gef. N 12.74.

Um daraus das zugehörige Isorosindulin zu erhalten, wurde das Nitrat in 90-procentigem Alkohol unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure gelöst, mit einer Lösung von etwas mehr als der theoretischen Menge Zinnchlorür in 20-procentiger Salzsäure versetzt und so lange auf dem Wasserbade zum Sieden erwärmt, bis vollkommene Auflösung des rothbraunen Zwischenproductes eingetreten und die Flüssigkeit hellgelb geworden war. Nun wurde nach Verjagen des meisten Alkohols das Zinndoppelsalz des Leukokörpers durch Abkühlen und Zusatz wässriger Salzsäure zur Ausscheidung gebracht, abgesaugt, in wenig siedendem Alkohol gelöst und durch tropfenweisen Zusatz von Eisenchlorid oxydirt. Während des Erkaltens krystallisirt dann ein Eisendoppelsalz des Farbstoffes in dunkelgrünen Nadeln aus, welches abgesaugt, in lauwarmem Wasser gelöst, mit wenig Natriumacetat-Lösung versetzt und schliesslich mit festem Bromnatrium ausgesalzen wurde. Das Eisen bleibt als Acetat in Lösung und das Bromür des Isorosindulins fällt als schwarzgrünes Pulver aus, welches durch Umkrystallisiren aus wenig Wasser in Gestalt glänzender, dunkelgrüner Nadeln erhalten wurde. Dieses Salz zeigte sich in allen Punkten durchaus identisch mit dem früher [1]) beschriebenen, aus dem 7-Acetamino-2-naphtochinon und Phenyl-o-phenylendiamin synthetisch erhaltenen Isorosindulin No. 10 der Formel



Die Identität wurde durch directen Vergleich der Eigenschaften, sowie durch Darstellung des Acetylderivates und des sehr charakte-

[1]) Diese Berichte 33, 1543.

ristischen, aus Letzterem entstehenden Anilids [1]) über jeden Zweifel sichergestellt.

Das aus dem alkoholischen Auszug mit Aether gefällte, flockige Product konnte durch Umkrystallisiren nicht gereinigt werden, da hierbei Zersetzung eintrat. Dasselbe wurde daher in der vorbeschriebenen Art ebenfalls reducirt und das Gemisch beider Rosinduline in das Bromür übergeführt. Zur Entfernung des beigemengten, leichter löslichen Bromürs No. 10 genügt es, das Gemisch in wenig heissem Wasser zu lösen und mit soviel einer kalt gesättigten Brommatrium-Lösung zu versetzen, dass sich Krystalle auszuscheiden beginnen. Das Bromür des neuen Isorosindulins ist schwerer löslich und krystallisirt zuerst in Gestalt stahlglänzender, fast schwarzer Prismen. Dasselbe wird durch Absaugen von der gelblich-grünen Mutterlauge getrennt und aus seiner heiss bereiteten, blaugrünen, wässrigen Lösung nochmals in gleicher Weise durch concentrirte Bromnatrium-Lösung zur Ausscheidung gebracht. Ist die Mutterlauge noch gelbgrün gefärbt, so wird das Verfahren so lange wiederholt, bis dieses nicht mehr der Fall ist, und das alsdann von dem Isomeren befreite Salz einmal aus wenig siedendem Wasser umkrystallisirt.

Das neue Bromür ist in kaltem Wasser nicht sehr leicht, gut in siedendem Wasser und in siedendem Alkohol löslich. Die wässrige Lösung ist schmutzig blaugrün ohne Gelbstich, die alkoholische dunkelgrün gefärbt. Fluorescenz ist nicht wahrnehmbar. Englische Schwefelsäure löst mit braunrother Farbe, welche auf Wasserzusatz in orangegelb und nach dem Neutralisiren in schmutzig grünblau umschlägt. Aus wässriger Lösung erhält man bei langsamer Ausscheidung centimeterlange, gut ausgebildete, schwarze Prismen, welche einen bläulichen Flächenschimmer zeigen. Zur Analyse wurde das Salz bei 110—120° getrocknet.

$C_{22}H_{16}N_3Br$. Ber. Br 19.90. Gef. Br 20.11.

Das gelegentlich der Brom-Bestimmung erhaltene Bichromat, welches in Gestalt dunkelgrüner, mikrokrystallinischer Körner ausfiel, ist in reinem Wasser etwas löslich und wurde nach dem Auswaschen und Trocknen bei 110—120° vollständig analysirt.

$C_{22}H_{16}N_3Cr_2O_7$. Ber. C 61.32, H 3.72, N 9.76, Cr 12.19.
Gef. » 61.10, » 4.25, » 10.00, » 12.23.

Das Acetylderivat dieses Isorosindulins bildet sich durch 12-stündiges Stehen des mit etwas Essigsäureanhydrid übergossenen, fein gepulverten Bromürs. Man erwärmt schliesslich zur Vollendung der Um-

[1]) H. Wolff, Thèse de docteur, Genf 1900. Imprimerie Charles Zöllner.

setzung etwas auf dem Wasserbade, bis die Masse eine dunkel orangerothe Farbe angenommen hat und verdünnt dann mit dem 5-fachen Volumen Wasser, worauf man durch Erwärmen das Essigsäureanhydrid zerstört. Das Bromür dieses Acetylderivates ist in Wasser derart leicht löslich, dass es nicht gelingt, es durch Sättigen der Lösung mit festem Bromnatrium zur Ausscheidung zu bringen, wohl aber gelingt die Abscheidung des etwas weniger löslichen Chlorids durch festes Chlornatrium. Ueberhaupt sind es bisweilen die **Chloride**, bisweilen auch die **Bromide**, welche die schwerer löslichen Salze der Azonium-Verbindungen darstellen, sodass man es in jedem Falle ausprobiren muss, ob sich die Einen oder die Anderen besser zur Reindarstellung eignen. Das Chlorid kann aus seiner wässrigen Lösung sogar durch Zusatz von gesättigter Kochsalzlösung zum Krystallisiren gebracht werden, und bildet dann dicke, rothbraune Prismen oder Tafeln, welche in Wasser und Alkohol leicht mit orangerother Farbe löslich sind. Diese Lösungen zeigen keine Fluorescenz. Englische Schwefelsäure löst mit schmutzig purpurrother Farbe, welche auf Wasserzusatz in orangeroth umschlägt.

Das **Platin-Doppelsalz** des Acetylderivats ist in Wasser ziemlich löslich und krystallisirt langsam auf Zusatz von viel Platinchlorwasserstoffsäure zur concentrirten, wässrigen Lösung des Chlorids in Gestalt dunkelrother, körniger Krystalle. Dasselbe wurde zur Analyse bei 110—120° getrocknet.

$(C_{24}H_{18}N_2O)_2PtCl_6$. Ber. Pt 17.21. Gef. Pt 17.03.

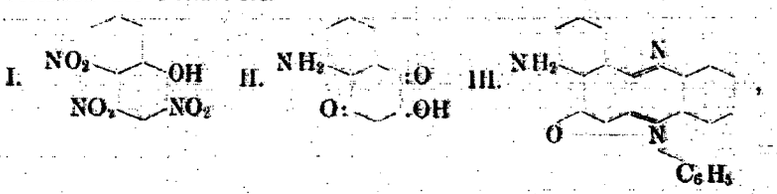
Wie aus einer der nachfolgenden Mittheilungen ersichtlich ist, erhält man das Isorosindulin No. 12 leicht direct durch Condensation von 5-Acetamino-β-naphtochinon mit Phenyl-*o*-phenylendiamin. Aus dieser Bildungsweise und der Thatsache, dass dieser Körper auch aus dem Phenylisonaphtophenazonium durch Nitriren und Reduction erhalten wird, folgt seine in der Einleitung zu dieser Mittheilung gegebene Formel (III).

Genf, 30. August 1900. Universitätslaboratorium.

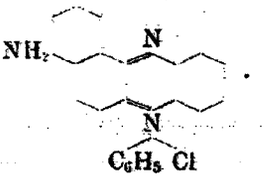
543. F. Kehrmann und G. Steiner: Ueber die Constitution des Isorosindulins No. 9.

(Eingegangen am 9. November.)

Das aus der Ekstrand'schen Naphtopikrinsäure, deren Constitution (F. I) durch die Arbeiten von Graebe[1]) und von Friedländer[2]) festgestellt ist, früher[3]) erhaltene Aminooxynaphtochinon (Formel II) condensirt sich mit Orthoaminodiphenylamin zum Aminorosindon der Formel III.



Dasselbe Aminorosindon erhält man nun auch als Acetylderivat durch Einwirkung kalter alkoholischer Natronlauge auf das früher[4]) beschriebene blaue Isorosindulin No. 9, welches neben dem Isomeren No. 8 durch Nitriren und Reduction des Phenylnaphtophenazoniums entsteht. Hieraus folgt, dass das Isorosindulin No. 9 der nachstehenden Formel entspricht.



Dasselbe Isorosindulin No. 9 entsteht ferner, wie aus einer der folgenden Arbeiten[5]) hervorgeht, auch durch Condensation von 5-Acetamino-β-naphtochinon mit Phenyl-*o*-phenylendiamin. Aus dieser Bildungsweise, zusammengenommen mit der Thatsache, dass es auch durch Nitriren und Reduciren von Phenylnaphtophenazonium erhalten wird, folgt ebenfalls mit Sicherheit vorstehend gegebene Formel.

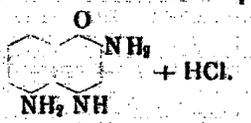
Experimenteller Theil.

Zur Darstellung der bei 190° schmelzenden Naphtopikrinsäure benutzten wir dasselbe Rohproduct, welches früher bereits zu gleichem Zwecke gedient hatte. Wir haben bei dieser Gelegenheit die älteren Angaben revidirt und einige neue Erfahrungen gesammelt, die hier zunächst mitgetheilt werden mögen.

[1]) Diese Berichte 32, 2870. [2]) Diese Berichte 32, 3528.
[3]) Diese Berichte 31, 2422. [4]) Diese Berichte 32, 2827.
[5]) Kehrmann und Denk, S. 3295.

Zur vollkommenen Reinigung des einmal aus Eisessig umkrystallisirten, bereits von dem grössten Theil der leichter löslichen Antheile befreiten Präparats eignet sich vorzüglich die Ueberführung in das in kaltem Wasser wenig, in heissem leicht lösliche Kaliumsalz. Dasselbe wurde einmal aus siedendem Wasser umkrystallisirt, dann nochmals heiss gelöst und daraus die Naphtopikrinsäure durch verdünnte Salzsäure in fein vertheiltem Zustande gefällt, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Chlorhydrat des 2.5-Diamino-1.4-naphtochinonimids,



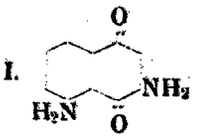
+ HCl.

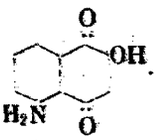
Zur Darstellung dieses, bereits von Diehl und Merz erhaltenen und beschriebenen Salzes haben wir nach mehreren Versuchen das nachstehende Verfahren bewährt gefunden.

Je 10 g der fein vertheilten Nitroverbindung wurden in wenig Alkohol suspendirt, und diese Suspension portionsweise und unter Vermeidung starker Erhitzung zu einem Gemisch von 20 g granulirtem Zinn und 100 ccm 35-procentiger Salzsäure gegeben. Mit dem Neueintragen wurde gewartet, bis sich das Hinzugesetzte vollständig zu einer fast farblosen Flüssigkeit gelöst hatte. Nach vollendeter Reduction wurde mit dem halben Volum Wasser verdünnt, der Alkohol weggekocht, nochmals etwas Wasser hinzugefügt und das Zinn zum grössten Theil durch Eintragen von Zinkstreifen ausgefällt, wobei ebenfalls durch fleissiges Kühlen von aussen die Temperatur bei 20—30° gehalten wurde. Die schliesslich von dem Metall durch Abgiessen und nöthigenfalls durch Filtriren befreite Lösung wird auf 15° abgekühlt und durch tropfenweisen Zusatz von concentrirter, wässriger Eisenchloridlösung vorsichtig oxydirt. Die sich schnell blutroth färbende Flüssigkeit entfärbt sich beim Schütteln wieder theilweise, indem das Oxydationsproduct als chocoladenbraunes Krystallpulver ausfällt. Man fährt mit dem Zusatz des Eisenchlorids nun so lange fort, als nach jedesmaliger vorheriger Rothfärbung eine Vermehrung der krystallinischen Ausscheidung stattfindet und unterbricht dieselbe, sobald die Flüssigkeit missfarbig zu werden beginnt und die krystallinische Ausscheidung aufhört. Jetzt wird sofort abgesaugt, auf dem Filter mit Kochsalzlösung gewaschen, der Krystallkuchen in der gerade ausreichenden Wassermenge siedend gelöst, wobei längeres Kochen zu vermeiden ist, heiss filtrirt und durch Einstellen des Filtrats in kaltes Wasser abgekühlt. Nach einigen Stunden erhält man so das reine Chlorhydrat in gut ausgebildeten, metallgrünen, kleinen Prismen und in einer Ausbeute von 50—60 pCt. der Theorie. Die von dem rohen

Salz abfiltrirte eisenhaltige Mutterlauge ergiebt häufig durch mehr Eisenchlorid einen schwarzen, in Wasser ganz unlöslichen Niederschlag. Filtrirt man von demselben ab und neutralisirt, so scheidet diese Lösung mit neuem Eisenchlorid einen rothbraunen, in Wasser fast unlöslichen Niederschlag aus, welcher der Hauptsache nach aus Diaminochinon besteht. Die Ausbeute an diesen Nebenproducten war um so beträchtlicher, je unvorsichtiger die Reduction der Naphtopikrinsäure vorgenommen wurde und je stärker sich die Masse hierbei erhitzte.

Die Eigenschaften des reinen Diaminonaphtochinonimidchlorhydrats sind die bereits von Diehl und Merz angegebenen, insbesondere ist das reine Salz beständiger, als es nach früheren Erfahrungen von Kehrmann und Haberkant den Anschein hatte. Längeres Kochen verträgt jedoch auch seine Lösung in reinem Wasser trotzdem nicht; macht man durch Zusatz der gerade nothwendigen Menge Alkali oder Ammoniak die Base frei und kocht einige Minuten, so bildet sich fast theoretisch glatt das früher beschriebene Diaminochinon, dem mit Rücksicht auf seine Alkaliunlöslichkeit und Unfähigkeit, sich mit Orthodiaminen zu condensiren, nunmehr mit Sicherheit die folgende Formel I zuzuschreiben ist.

I. 

II. 

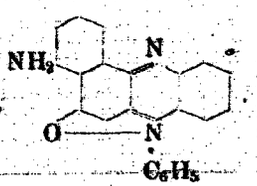
Kochen mit überschüssigem Natriumcarbonat oder Aetznatron, sowie auch Kochen mit verdünnten Säuren bildet das früher ebenfalls beschriebene Aminooxynaphtochinon (Formel II). Die früher als wahrscheinlich angesehenen Formeln beider Körper sind durch die heute gegebenen zu ersetzen, nachdem in Folge Aufklärung der Structur der Naphtopikrinsäure der Platz der im nicht chinoiden Benzolkern befindlichen Aminogruppe fest bestimmt ist.

5-Amino-2-oxy-1.4-naphtochinon (Formel II).

Da wir grössere Mengen dieses Körpers zur Synthese des neuen Aminorosindons nöthig hatten, suchten wir dessen Darstellungsmethode ebenfalls zu verbessern. Sehr befriedigend gelingt dieses durch Kochen einer concentrirten, mit 2—3 ccm verdünnter Schwefelsäure (10 pCt.) versetzten wässrigen Lösung des Diehl und Merz'schen Diaminochinonimidchlorhydrats, solange, bis in der Siedehitze Ausscheidung von Krystallen eintritt. Man kühlt dann ab, saugt sofort ab, wäscht mit etwas Wasser und erhitzt das Filtrat, falls dieses noch stark gefärbt ist und daher unzersetztes Chinonimid enthält, nochmals nach Zusatz von etwas Schwefelsäure einige Zeit zum Sieden, worauf

dann entweder schon in der Hitze oder erst beim Erkalten nochmals Ausscheidung von Chinon stattfindet. Zur Reinigung löst man das rohe Chinon in der eben ausreichenden Menge siedender wässriger Sodalösung, filtrirt von zinnhaltigen, dunklen Flocken ab und säuert das blutrothe Filtrat siedend heiss mit verdünnter Salzsäure an. Das reine Chinon scheidet sich dann sofort als broncegläuzendes Krystallpulver aus, wird nach dem Abkühlen abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und getrocknet.

7-Amino-Rosindon,



Eine Condensation des Chinons mit dem Chlorhydrat des Phenyl-*o*-phenylendiamins gelang weder in alkoholischer noch in Eisessiglösung, dagegen erfolgte die Reaction, wenn auch keineswegs glatt, als 1 Mol. Chinon und 1 Mol. des freien Diamins zusammen in der 10-fachen Menge 80-procentiger Essigsäure gelöst und einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt wurden.

Die Flüssigkeit scheidet grosse Mengen eines grauschwarzen, flockigen Nebenproductes (vielleicht Zersetzungsproduct des gleichzeitig gebildeten Amino-Prasindons) ab und färbt sich gleichzeitig intensiv violetroth. Durch starkes Verdünnen der Reactionsmasse mit Aether erfolgt fast vollständige Ausscheidung der Nebenproducte. Aus dem Filtrat wird der Aether abdestillirt und dieses mit viel Wasser und einigen Tropfen verdünnter Salzsäure versetzt. Das noch unreine Indon scheidet sich in Gestalt eines violetten, flockigen Niederschlags vollständig aus, wird abgesaugt, getrocknet, in einem Gemisch gleicher Theile Alkohol und Benzol heiss gelöst, etwas mit Thierkohle gekocht, filtrirt, das meiste Benzol durch Abdestilliren entfernt und die Lösung der Krystallisation überlassen. Man erhält so eine Anzahl von immer noch unreinen Krystallisationen, welche vereinigt und durch Erwärmen mit etwas Essigsäureanhydrid zum Sieden in das Acetylderivat übergeführt werden.

Dieses krystallisirt während des Abkühlens der fuchsinroth gewordenen Lösung sehr vollständig in langen, goldglänzenden Nadeln, während der Rest der Verunreinigungen in Lösung bleibt. Die durch Absaugen und Waschen mit Alkohol von der Mutterlauge getrennten Krystalle wurden einmal aus siedendem Alkohol umkrystallisirt und zur Analyse bei 110° getrocknet.

$C_{24}H_{17}N_3O_2$. Ber. C 75.99, H 4.49, N 11.09.
Gef. » 76.10, » 4.73, » 11.24.

In Wasser unlöslich, lösen sich die Krystalle mit gelblich-fuchsinrother Farbe in Alkohol und Essigsäure. Die alkoholische Lösung fluorescirt deutlich roth. Englische Schwefelsäure löst mit schwärzlich-purpurvioletter Farbe, welche auf Zusatz von viel Wasser verschwindet, indem das Indon ausfällt. Der Schmelzpunkt liegt bei 280°.

Durch Erwärmen des beschriebenen Acetylderivates mit 50-procentiger Schwefelsäure wird die Acetylgruppe abgespalten und durch Verdünnen mit Wasser und Neutralisation das nunmehr reine Amino-rosindon in Gestalt violetter Flocken abgeschieden. Nach dem Umkrystallisiren desselben aus viel siedendem Alkohol erhält man es in Gestalt bronceglänzender, blättriger Krystalle, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol schwierig, leichter in Benzol mit violetter Farbe löslich sind und bei 253° ziemlich scharf schmelzen. Englische Schwefelsäure löst mit violetrother, in dünner Schicht grünlich-grauer Farbe. Auf Zusatz von Wasser erst braungrün, dann orange und endlich rosenroth.

7-Amino-Rosindon aus dem Isorosindulin No. 9.

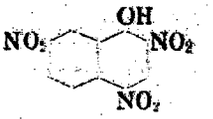
Ungefähr 0.5 g des reinen Chlorids wurden unter Zusatz einiger Körnchen entwässerten Natriumacetats mit etwas Essigsäureanhydrid übergossen und vorsichtig auf dem Wasserbade erwärmt, bis die anfangs grünblaue Lösung orangeroth geworden ist. Hierauf verdünnt man mit Wasser, erwärmt zur Zerstörung des überschüssigen Essigsäureanhydrids, kühlt ab und salzt mit festem Chlornatrium das in bronceglänzenden, braunen Schüppchen ausfallende Chlorid des Acetylderivates möglichst vollständig aus. Man saugt dann ab, löst in etwas heissem Alkohol, versetzt mit $^1/_4$ des Volumens kalten Wassers und einigen Tropfen starker Natronlauge, bis Farbenumschlag eintritt und lässt nun unter zeitweisem Umschütteln einige Stunden stehen, oder saugt während einer Stunde Luft durch die Lösung. Dieselbe färbt sich schnell roth und beginnt sehr bald, kleine Krystalle des acetylirten Indons auszuscheiden. Sobald sich dessen Quantität nicht weiter vergrössert, saugt man ab, wäscht mit Wasser und krystallisirt einmal aus siedendem Alkohol um. Man erhält so eine Substanz, welche in jeder Beziehung mit dem synthetischen 7-Acetamino-Rosindon identisch ist. Durch Verseifen entstand daraus dasselbe violette Amino-Rosindon. Hiermit ist bewiesen, dass bei der Bildung des Isorosindulins No. 9 durch Nitriren und Reduciren von Phenylnaphtophenazoniumnitrat die Nitrogruppe in 7 eintritt, dass also dem entsprechenden Amin die in der Einleitung aufgestellte Constitutionsformel zukommt.

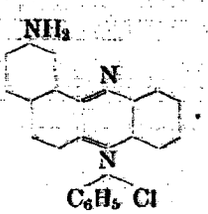
Genf, 10. September 1900. Universitätslaboratorium.

544. F. Kehrmann und G. Steiner: Constitution der Naphtopikrinsäure vom Schmelzpunkt 145°.

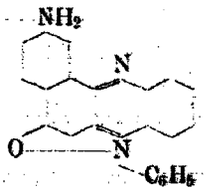
(Eingegangen am 9. November.)

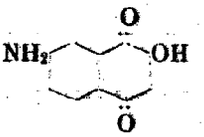
Von diesem Isomeren des lange bekannten, bei 190° schmelzenden Trinitro-α-naphtols war bisher[1]) nur festgestellt worden, dass sich eine Nitro-Gruppe in einer der beiden β-Stellungen des hydroxylfreien Kernes befindet, während die beiden übrigen die gleiche Stellung einnehmen wie im Naphtolgelb. Es ist uns nun auf eine zwar etwas ungewöhnliche, aber doch einwandfreie Weise gelungen, nachzuweisen, dass sich die Nitro-Gruppe bisher unbekannter Stellung in 7 und nicht in 6 befindet, dass also diese Naphtopikrinsäure vom Schmp. 145° die Constitution I besitzt.

I. 

II. 

Der Beweis ist folgendermaassen geführt worden. Das früher[2]) bereits beschriebene, durch Reduction und Oxydation der bei 145° schmelzenden Naphtopikrinsäure erhaltene Diamino-naphtochinonimid giebt bei vorsichtiger Behandlung mit Natriumcarbonat in ein Aminooxynaphtochinon über, welches durch Condensation mit o-Aminodiphenylamin das entsprechende Amino-Rosindon liefert. Das gleiche Amino-Rosindon entsteht nun auch durch Einwirkung alkoholischer Natronlauge auf das früher[3]) ebenfalls beschriebene 9-Amino-phenylnaphtophenazonium der Formel II, muss daher der Formel III, entsprechend constituirt sein. Hieraus folgt dann für das erwähnte Aminooxynaphtochinon die Formel IV und für die zugehörige Naphtopikrinsäure vom Schmp. 145° Formel I.

III. 

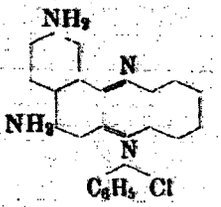
IV. 

Ferner konnte das erwähnte Diaminonaphtochinonimid in ein Diamino-β-naphtochinon übergeführt werden, welches sich mit o-Aminodiphenylamin zu einem Amino-Rosindulin condensiren liess. Das-

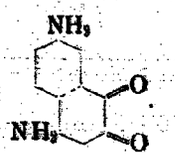
[1]) Diese Berichte 31, 2421. [2]) loc. cit. 2424.
[3]) Diese Berichte 33, 1547.

selbe Amino-Rosindulin entsteht auch aus dem Acetyl-Derivat des 9-Amino-phenylnaphtophenazoniums durch die Wirkung alkoholischen Ammoniaks und darauf folgende Abspaltung des Acetyls. Aus diesen Thatsachen folgt für das Amino-Rosindulin die Formel V und damit für das entsprechende Diamino-β-naphtochinon Formel VI, womit ein zweiter Beweis für die Constitution der Naphtopikrinsäure vom Schmp. 145° erbracht ist.

V.

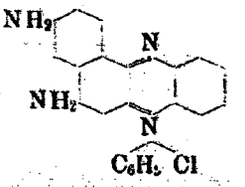


VI.

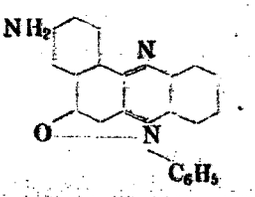


In Uebereinstimmung mit diesen Resultaten befindet sich schliesslich die Thatsache, dass das inzwischen ebenfalls synthetisch dargestellte 8-Amino-Rosindulin und das zugehörige Rosindon (Formel VII und VIII) von den in dieser Arbeit beschriebenen Isomeren total verschieden sind.

VII.



VIII.



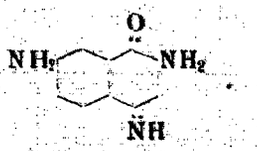
Die beiden letztgenannten Substanzen sind in einer der folgenden Mittheilungen[1]) beschrieben.

Reindarstellung des Trinitro-α-naphtols vom Schmp. 145°.

Dasselbe liefert ein in Wasser schwer, in verdünnter Natronlauge fast unlösliches Natrium-Salz, während das Kalium-Salz in Wasser leicht löslich ist. Dieses Verhalten giebt ein ausgezeichnetes Mittel zur Trennung dieses Isomeren von der Naphtopikrinsäure vom Schmp. 190° an die Hand, da dort die Verhältnisse gerade umgekehrt liegen. Um das Isomere vom Schmp. 145° sofort rein zu erhalten, genügt es, die aus den concentrirten Eisessigmutterlaugen des Isomeren vom Schmp. 190° erhaltenen Krystallisationen in siedendem Wasser zu suspendiren und durch tropfenweisen Zusatz von starker Natronlauge bis zu bleibender, stark alkalischer Reaction in das Natrium-Salz überzuführen. Der kaum lösliche, citronengelbe Niederschlag wird heiss abgesaugt und einmal aus reinem, siedendem Wasser umkrystal-

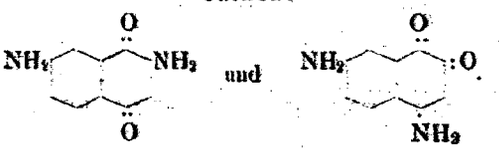
[1]) Kehrmann und Silberstein, S. 3300.

lisirt. Man erhält so das Natrium-Salz rein in schwefelgelben, haarfeinen Nädelchen, welche zur Ueberführung in die Säure in heissem Wasser gelöst und mit verdünnter Mineralsäure zersetzt werden. Die nach dem Abkühlen abgesaugte Verbindung ist chemisch rein und krystallisirt aus Eisessig oder Benzol in citronengelben Prismen, welche an der Luft unter Verlust des Krystall-Eisessigs oder des Krystall-Benzols schnell verwittern.

2.7-Diamino-1.4-naphtochinonimid, 

Die Reduction des Trinitronaphtols vom Schmp. 145° zum entsprechenden Amin gelingt sehr glatt mittels Zinn und Salzsäure, wenn man den fein vertheilten Nitrokörper, in Salzsäure suspendirt, portionsweise zu dem mit concentrirter Salzsäure übergossenen Metall hinzufügt und vor erneutem Zusatz die Vollendung der Reduction jedesmal abwartet. Durch Zinkstreifen wird dann das Zinn ausgefällt, das Filtrat mit festem Natriumcarbonat beinahe neutralisirt und während einiger Stunden Luft durch die Lösung gesaugt. Diese erfüllt sich bald mit einer Krystallisation langer, dunkelgraubrauner Nadeln, welche nach beendeter Ausscheidung abgesaugt, mit Kochsalzlösung gewaschen, in heissem Wasser gelöst, filtrirt und durch einige Tropfen Salzsäure unter Abkühlen von Neuem zur Ausscheidung gebracht werden. Die Krystalle sind ein Zinkdoppelsalz und werden zur Verwandlung in reine Base in warmem Wasser gelöst und mit Ammoniak in geringem Ueberschuss versetzt; die ausgeschiedenen, langen, hellbraunen Nadeln der Base werden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator getrocknet. Die Eigenschaften sind die früher[1]) angegebenen.

2.7-Diamino-α-Naphtochinon und 4.7-Diamino-β-Naphtochinon.



Ein Gemenge dieser beiden isomeren Chinone entsteht, wenn man eine wässrige Suspension des Diaminoimids bis zur erfolgten Auflösung und beendeter Ammoniak-Entwickelung zum Sieden erhitzt. Die Umsetzung ist in wenigen Minuten beendet. Bei genügender Concentration scheidet die dunkelrothe Lösung während des Abkühlens

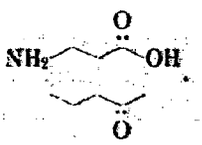
[1]) Diese Berichte 31, 2423.

braunschwarze Krystalle ab, ein Gemenge der beiden Chinone, deren Trennung, wenn auch mit Verlust, durch wiederholtes Ausziehen mit kalter 10-proc. Natronlauge gelingt. Das Diamino-α-chinon bleibt hierbei ungelöst zurück, während das Diamino-β-chinon in seiner tautomeren Form als Aminooxynaphtochinonimid mit gelbrother Farbe in Lösung geht und aus dieser durch vorsichtiges Neutralisiren mit Essigsäure zur Ausscheidung gebracht wird. Durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser, in welchem sich das α-Chinon mit braunrother, das β-Chinon mit violetter Farbe löst, wurden beide Isomeren rein erhalten. Die Analyse des bei 120° getrockneten α-Chinons ergab:

$C_{10}H_8N_2O_2$. Ber. N 14.89. Gef. N 14.92.

Dasselbe ist ohne Einwirkung auf o-Diamine, während das Isomere mit denselben analog dem sog. Oxynaphtochinonimid, besser 4-Amino-β-naphtochinon genannt (aus Martius-Gelb erhalten), unter Bildung von Eurhodinen, resp. Rosindulin-Derivaten sich condensirt. So entsteht mit o-Aminodiphenylamin ein Amino-Rosindulin. Da die Gesammtausbeute an β-Chinon zu dieser Condensation verwendet werden musste, konnte eine Analyse desselben bisher nicht ausgeführt werden. Ein Zweifel an der Natur des Körpers kann indessen in Anbetracht seiner Entstehungsweise, seiner Eigenschaften und Umsetzungen nicht aufkommen.

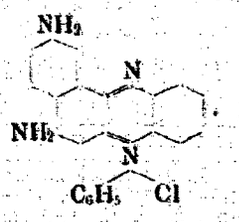
Das reine α-Chinon bildet violetstichig-chocoladenbraune, das β-Chinon schwarzviolette, kleine Prismen. Beide lösen sich beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure unter Salzbildung, und zwar das α-Chinon mit orangegelber, das β-Chinon mit violetter Farbe. Das α-Chinon sublimirt unter theilweiser Zersetzung bei ca. 230°.

7-Amino-2-oxy-1.4-naphtochinon, 

Dieser Körper entsteht aus den beiden vorhergehenden, durch etwas länger fortgesetzte Einwirkung sowohl von Alkalien, wie von verdünnten Mineralsäuren; jedoch nur unter Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen sind die Ausbeuten einigermaassen befriedigend. Am besten erhitzt man das Diaminonaphtochinonimid mit etwas Wasser bis zur Lösung, setzt dann soviel verdünnte Natronlauge hinzu, dass die Flüssigkeit gelbbraun wird und kocht nun so lange, bis die Farbe in ein unreines Fuchsinroth umgeschlagen ist. Nach vorsichtigem Neutralisiren mit verdünnter Essigsäure scheidet sich das Chinon grösstentheils in braunrothen Kryställchen, gemischt mit dunklen, flockigen Zersetzungsproducten aus, von welch' Letzteren es durch Auflösen in Natriumbicarbonat, Filtriren und Wiederausfällen

mit verdünnter, nicht überschüssiger Salzsäure befreit wird. Wegen der mangelhaften Ausbeute und schwierigen Beschaffung des Materials haben wir uns darauf beschränken müssen, die Umwandlung des Körpers in Amino-Rosindon zu studiren, welche in einem der nachfolgenden Abschnitte beschrieben ist.

9-Amino-Rosindulin,



0.3 g des beschriebenen Diamino-β-chinons wurden unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure in heissem Wasser gelöst und mit einer wässrigen Lösung der dreifachen theoretischen Menge Phenyl-o-phenyldiaminchlorhydrat vermischt. Nach halbstündigem Erhitzen war die Farbstoff-Bildung, welche sich ohne grosse Farbenänderung vollzieht, jedoch trotzdem leicht durch beträchtliche Zunahme der Intensität der Farbe und durch das Auftreten eines stark bitteren Geschmacks wahrnehmbar ist, vollendet. Zur Isolirung des Rosindulin-Derivats wurde zunächst vermittelst Zusatz einer concentrirten, wässrigen Natriumacetat-Lösung das überschüssige Aminodiphenylamin in Freiheit gesetzt und durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether vollkommen entfernt. Aus der vom Aether durch Hindurchsaugen von Luft befreiten Farbstoff-Lösung fällt das Rosindulin-Derivat als Chlorid, auf Zusatz von etwas festem Kochsalz in Gestalt violetbrauner, feiner Nädelchen vollkommen aus, während ein grünlich gefärbtes Nebenproduct in Lösung bleibt.

In reinem Wasser löste sich das Chlorid mit einer sehr charakteristischen, schmutzig violetrothen Farbe (Lösungsfarbe des einsäurigen Salzes), welche auf Zusatz von etwas Salzsäure in Rosindulin-Roth umschlug. Um ein vollständig reines Präparat zum Vergleich zur Verfügung zu haben, wurde es durch 12-stündiges Stehenlassen mit kaltem Essigsäureanhydrid in das Monacetyl-Derivat übergeführt. Dieses bildet ein himbeerrothes Krystallpulver und krystallisirt aus siedendem Alkohol in braunschimmernden, dunkelrothen Nadeln. Engl. Schwefelsäure löst mit grünblauer Farbe, welche auf Zusatz von viel Wasser in die pfirsichblüthenrothe der verdünnten, wässrigen Lösung des einsäurigen Salzes umschlägt. Die Ausbeute an reinem umkrystallisirtem Chlorid betrug 0.15 g. Zur Analyse wurde es bei 120° getrocknet.

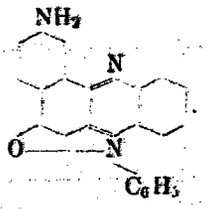
$C_{24}H_{19}N_3OCl$. Ber. Cl 8.45. Gef. Cl 8.26.

Das als Nebenproduct bei der Chlorbestimmung gewonnene Bichromat bildet ein in Wasser fast unlösliches, zinnoberrothes Pulver; es wurde ebenfalls bei 120° getrocknet und analysirt.

$(C_{34}H_{19}N_4O)_2Cr_2O_7$. Ber. Cr 10.67. Gef. Cr 10.50.

Ein mit dem beschriebenen in allen Eigenschaften identisches Acetamino-Rosindulinchlorid haben wir nun, ausgehend von dem früher beschriebenen, durch Synthese aus *o*-Amino-diphenylamin und 7-Acetamino-*β*-Naphtochinon dargestellten 9-Acetamino-Phenyl-naphtophenazoniumchlorid, erhalten. Dessen weinrothe, alkoholische Lösung wird auf Zusatz von etwas Ammoniak beim Stehen an der Luft schnell intensiv himbeerroth und deutlich fluorescirend. Man lässt den Alkohol verdunsten, zieht den Rückstand mit Wasser aus, salzt mit etwas festem Kochsalz aus und krystallisirt einmal aus Alkohol um. Das erhaltene Product zeigte die gleichen Farbreactionen wie das vorstehend beschriebene und lieferte durch Verseifen mit heisser, verdünnter Salzsäure und Neutralisation mit Ammoniak die charakteristischen dunkelbraunen Nädelchen des einsäurigen Aminorosindulinchlorids, welche sich in Wasser mit der gleichen, eigenthümlich schmutzig-violetrothen Farbe lösten, wie das aus der Naphtopikrinsäure vom Schmp. 145° erhaltene Product. Englische Schwefelsäure löst dieses Aminorosindulin mit grüner Farbe, welche auf Wasserzusatz in violetstichig rosindulinroth und durch Neutralisation in schmutzig violetroth übergeht.

9-Amino-Rosindon,



0.6 g 7-Amino-2-oxy-1.4 naphtochinon wurden zusammen mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. *o*-Aminodiphenylamin-Base in einem Kölbchen mit ca. 4 ccm 80-proc. Essigsäure übergossen und das Gemisch während 3—4 Stdn. auf dem siedenden Wasserbade digerirt. Die purpurroth gewordene Lösung wurde dann mit viel Aether verdünnt, wodurch flockige Nebenproducte ausfielen, welche abfiltrirt wurden. Das Filtrat wurde zur Bindung des überschüssigen *o*-Diamins mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt, der Aether abdestillirt und der Rückstand stark mit Wasser verdünnt, wodurch das Indon noch unrein ausfiel. Zur weiteren Reinigung erwies es sich vortheilhaft, dasselbe mit Aether auszuschütteln, die ätherische Lösung abzudestilliren und aus dem Rückstand das Indon nochmals mit Wasser auszuscheiden. Zur vollständigen Reinigung wurde es nach dem Absaugen und Trocknen

durch Aufkochen mit wenig Essigsäureanhydrid acetylirt und das in prächtig glänzenden, pfirsichblüthrothen Blättchen sich bereits in der Hitze ausscheidende Acetamino-Rosindon abfiltrirt, mit Aether gewaschen und zur Analyse bei 120° getrocknet.

$C_{34}H_{17}N_3O_3$. Ber. N 11.09. Gef. N 11.00.

Der Körper ist in Wasser unlöslich, schwer löslich in Alkohol und Aether mit rosindulinrother Farbe. Englische Schwefelsäure löst zu einer in dünner Schicht bei durchfallendem Licht grünen, in dicker Schicht rothen Flüssigkeit, welche auf Wasserzusatz zunächst braunrothviolet und durch sehr starkes Verdünnen rosafarben wird, ohne dass ein Niederschlag entsteht. Der Schmelzpunkt ist unscharf und liegt zwischen 325° und 335°.

Von dem später zu beschreibenden[1]) 8-Acetamino-Rosindon ist das Product total verschieden, dagegen vollkommen identisch mit demjenigen Acetamino-Rosindon, welches durch kurzes Stehen an der Luft einer mit etwas Natronlauge versetzten alkoholischen Lösung von 9-Acetamino-phenylnaphtophenazoniumchlorid erhalten wurde, au Zusatz von Wasser ausfiel und durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt worden war. Nach letzterwähnter Bildungsweise ist der Körper als 9-Acetamino-Rosindon aufzufassen.

Die Identität der einestheils ausgehend von der Naphtopikrinsäure vom Schmp. 145°, anderentheils ausgehend vom 7-Acetamino-β-naphtochinon erhaltenen Azoniumkörper unter sich und deren Verschiedenheit von den analogen Azonium-Derivaten des 6-Acetamino-β-naphtochinons beweisen übereinstimmend für die Naphtopikrinsäure vom Schmp. 145° die Constitution eines 2.4.7-Trinitro-1-naphtols.

Genf, 15. September 1900. Universitätslaboratorium.

---

545. F. Kehrmann und W. Schaposchnikoff: Ueber Farbstoffe der Thioningruppe.

(Eingegangen am 9. November.)

Wie wir vor einigen Jahren[2]) gefunden haben, wirken Ammoniak, fette und aromatische Aminbasen mit grosser Leichtigkeit auf das von Bernthsen[3]) entdeckte sogenannte Imidothiodiphenylimid, welches nach neuerer Auffassung[4]) rationell als 3-Aminophenazthionium (Formel I) zu benennen und als Stammsubstanz der Farbstoffe der Thionin-

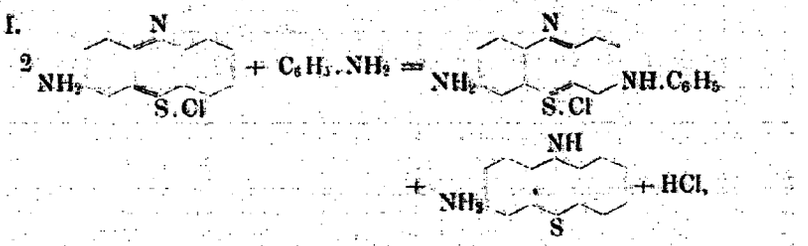
[1]) Kehrmann und Silberstein, S. 3303.

[2]) D. R.-P. No. 96859 vom 15. Mai 1897.

[3]) Ann. d. Chem. 230, 103. [4]) Diese Berichte 32, 2601.

und Methylenblau-Gruppe anzusehen ist, substituirend ein; und zwar wird hierbei das im nicht substituirten Benzolkern in Parastellung zum Azinstickstoff befindliche Wasserstoffatom durch den Rest des angewandten Amins ersetzt. Die Reaction entspricht beispielsweise der folgenden Gleichung:

I.



indem sich neben dem substituirten Thionin gleichzeitig Aminothiodiphenylamin bildet. Da dieses Letztere leicht durch Luftsauerstoff in Aminophenazthionium zurückverwandelt wird, so hat man zur Vollendung der Reaction behufs Erzielung einer vollkommenen Umwandlung in substituirtes Thionin nur während einiger Zeit Luft durch die Reactionsmasse zu saugen.

Wir haben uns dieser Reaction bedient, um einige bisher unbekannte, aromatisch substituirte Thionine darzustellen und deren Eigenschaften zu studiren. Dabei hat sich gezeigt, dass die Einführung einer einzigen Phenylgruppe in die eine Aminogruppe des Thionins die gleiche tinctorielle Wirkung ausübt wie vier Methylgruppen. Das Phenylthionin, d. h. das einfach phenylirte Lauth'sche Violet, ist in seiner Nuance vom Methylenblau nicht merklich verschieden, jedoch, wie das nicht anders zu erwarten stand, eine relativ schwache Base, deren Salze zwar nicht durch Wasser, jedoch durch Ammoniak leicht zerlegt werden.

Was die Darstellung des als Ausgangsmaterial dienenden 3-Aminophenazthioniums betrifft, so hat der Eine von uns seine Erfahrungen hierüber bereits an anderer Stelle[1]) mitgetheilt, sodass hier nicht näher darauf eingegangen zu werden braucht, und wir uns auf die Beschreibung einiger von uns untersuchter Thioninderivate beschränken können[2]).

---

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 32, 230—248: W. Schaposchnikoff, »Ueber neue blaue Farbstoffe aus der Reihe der Thiazine.« Chem. Centralbl. 1900, II, 341.

[2]) Gemeinsam mit Hrn. Weselý habe ich das Studium des 3-Aminophenazthioniums und des Lauth'schen Violets in anderer Richtung fortgesetzt und werde demnächst über einige neue Resultate berichten.

F. Kehrmann.

Salze des Phenylthionins (3-Amino-6-anilino-phenazthioniums).

Chlorid. Dasselbe erhält man in Gestalt eines grün metallisch glänzenden Krystallbreies durch Verreiben von fein gepulvertem Aminophenazthioniumchlorid mit der ungefähr 10-fachen Gewichtsmenge Anilin, bis sich die Masse nicht mehr weiter verdickt. Zur Reinigung saugt man ab, wäscht mit verdünnter Salzsäure und krystallisirt aus siedendem Alkohol um. Man erhält kleine, goldgrün glänzende Nädelchen, welche sich in heissem Wasser und in Alkohol leicht mit prächtig grünstichig blauer Farbe lösen. Diese Lösungen fluoresciren nicht merklich. Ammoniak und Alkalien färben die Lösungen violet, indem sich die Base flockig abscheidet. Dieselbe ist mit fuchsinrother Farbe in Aether löslich. Englische Schwefelsäure löst mit dunkel olivengrüner Farbe, welche beim Verdünnen mit Wasser über blaugrün in blau übergeht. Das im Exsiccator bis zu constantem Gewicht getrocknete Salz enthält 1 Molekül, das bei 130° getrocknete ½ Molekül Krystallwasser.

$C_{18}H_{14}N_3SCl + H_2O$. Ber. $\frac{1}{2}H_2O$ 2.52. Gef. $\frac{1}{2}H_2O$ 2.52.

$C_{18}H_{14}N_3SCl + \frac{1}{2}H_2O$. Ber. N 12.05. Gef. N 11.95.

Chloroplatinat. Dieses Salz bildet einen in Wasser unlöslichen, dunkelblauen, flockigen Niederschlag, welcher bei 120° getrocknet und analysirt wurde.

$(C_{18}H_{14}N_3SCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 19.11. Gef. Pt 19.08.

Bromhydrat. Dasselbe gleicht vollständig dem Chlorhydrat und enthält exsiccatortrocken ebenfalls 1 Molekül Krystallwasser.

$C_{18}H_{14}N_3SBr$. Ber. H_2O 4.48. Gef. H_2O 4.55.

Nitrat. Dieses Salz krystallisirt recht hübsch aus Alkohol in metallgrünen Nädelchen und wird am einfachsten durch Hinzufügen von der nöthigen Menge Salpetersäure zu einer siedenden alkoholischen Lösung oder Suspension der Base erhalten. Bei 110° getrocknet enthält es noch ½ Molekül Wasser und wird erst bei 150° wasserfrei.

(Bei 110°.) $C_{18}H_{14}N_4SO_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Ber. C 57.60, H 4.00, N 14.93.
Gef. » 57.84. » 4.29, » 14.83, 14.52.

(Bei 150°.) $C_{18}H_{14}N_4SO_3$. Ber. C 59.01, H 3.82.
Gef. » 59.18, » 3.97.

Das Bichromat fällt auf Zusatz von wässriger Kaliumbichromatlösung zur wässrigen Lösung des Chlorids oder Nitrats in dunkelblauen, in Wasser unlöslichen Flocken aus, welche bei 120° noch ½ Molekül Wasser zurückhalten, das erst bei längerem Erwärmen auf 150° entweicht.

$(C_{18}H_{14}N_3S)_2Cr_2O_7 + H_2O$. Ber. $\frac{1}{2}H_2O$ 1.07. Gef. $\frac{1}{2}H_2O$ 1.00.

$(C_{18}H_{14}N_3S)_2Cr_2O_7 + \frac{1}{2}H_2O$. Ber. C 51.99, H 3.25.
Gef. » 51.99, 51.90, » 3.58, 3.42.

$(C_{18}H_{14}N_3S)_2Cr_2O_7$. Ber. Cr_2O_3 18.49. Gef. Cr_2O_3 18.47.

Orthotolylthionin.

Chlorid. Dieses Salz wurde nach dem gleichen Verfahren wie Phenylthioniuchlorid durch Verreiben von 3-Aminophenazthioniumchlorid mit Orthotoluidin erhalten. Es bildet feine, kupferglänzende Nädelchen, welche in Alkohol und in siedendem Wasser leicht mit lebhafter, grünstichig blauer Farbe löslich sind. Zur Analyse wurde daraus das

Nitrat dargestellt. Es bildet ebenfalls metallisch glänzende Nädelchen, welche bei 100° noch ½ Molekül Wasser zurückhalten.

$C_{19}H_{16}N_4SO_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Ber. C 58.61, H 4.37.
Gef. » 58.96, » 4.56.

Dimethylthionin.

Das **Chlorid** wurde durch Einwirkung von Dimethylamin auf eine alkoholische Lösung des 3-Aminophenazthioniumchlorids, Verdunsten des Alkohols, Ausziehen des Rückstandes mit siedendem Wasser und Aussalzen mit Kochsalz in Gestalt feiner Nädelchen erhalten, welche sich in Wasser mit violetblauer, in Alkohol mit rein blauer Farbe lösen. Diese Lösungen fluoresciren roth, jedoch schwächer als Lauth'sches Violet. Wie ein directer Vergleich zeigte, ist der Farbstoff identisch mit dem »Gentianin« der Firma Geigy & Co. in Basel.

Das in siedendem Wasser gut lösliche, in kaltem wenig lösliche **Chloroplatinat** enthält, bei 110° getrocknet, kein Krystallwasser.

$(C_{14}H_{14}N_3SCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 21.11. Gef. Pt 21.36, 21.19.

Das **Bichromat** gleicht durchaus dem Chloroplatinat und ist ebenfalls in siedendem Wasser löslich. Da dieses Salz sich bei 100° unter Abspaltung von Dimethylamin zersetzt, wurde es über Schwefelsäure getrocknet und analysirt.

$(C_{14}H_{14}N_3S)_2Cr_2O_7 + H_2O$. Ber. Cr_2O_3 20.43. Gef. Cr_2O_3 20.42.

Gegenüber Alkalien und Ammoniak sind die [illegible]

Elimination der Aminogruppe und darauf folgende Behandlung mit Aminbasen von dem Anderen von uns[1]) bereits in Angriff genommen worden ist.

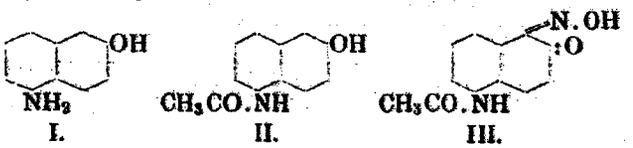
Genf, Universitätslaboratorium, und St. Petersburg, Technologisches Institut, 15. October 1900.

---

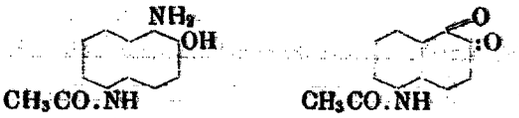
546. F. Kehrmann und A. Denk: Ueber 5-Acetamino-β-naphtochinon und die daraus erhaltenen Iso-Rosinduline.

(Eingegangen am 9. November.)

5-Amino-2-naphtol, Formel I, von welchem wir eine Probe dem liebenswürdigen Entgegenkommen der Firma Cassella & Co. in Frankfurt a. M. verdanken, verwandelt sich unter der Einwirkung von Essigsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur in das Monoacetylderivat, Formel II. Das daraus durch Salpetrigsäure erhaltene Chinonoxim (Formel III) geht durch Reduction in das entsprechende Aminonaphtol (Formel IV) und dieses durch Oxydation in 5-Acetamino-β-naphtochinon (Formel V) über.

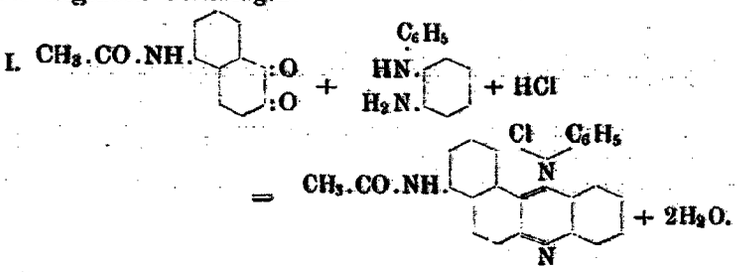


I. II. III.

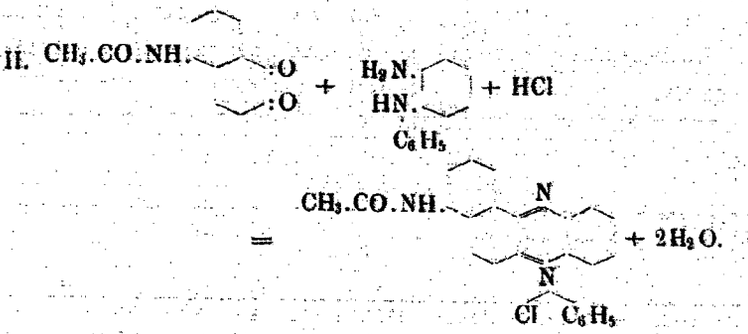


IV. V.

Letzteres ist das fünfte, nunmehr dargestellte der sechs theoretisch möglichen Acetaminoderivate des β-Naphtochinons. Es condensirt sich sehr glatt mit dem Chlorhydrat des Orthoaminodiphenylamins unter Bildung der beiden möglichen Acetyl-Isorosinduline, entsprechend den folgenden Gleichungen:



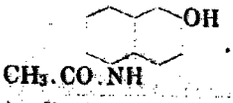
[1]) F. Kehrmann.

II. 

Von diesen ist das nach Gleichung I gebildete das Hauptproduct der Reaction und identisch mit dem Acetylderivat des Isorosindulins No. 12, welches von Kehrmann und Steiner[1]) durch Nitriren und Reduciren des Phenylisonaphtophenazoniums erhalten und in einer der vorangehenden Arbeiten beschrieben ist.

Das nach Gleichung II zu etwa 5 pCt. der Gesammtausbeute entstehende Acetyl-isorosindulin ist dagegen identisch mit dem Acetylderivat des früher beschriebenen, violetblauen Isorosindulins No. 9[2]), erhalten durch Nitriren und Reduction des Phenylnaphtophenazoniums.

Experimentelles.

5-Acetamino-2-naphtol,  .

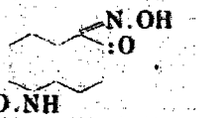
Das dunkelgrau gefärbte, technische Product wurde zum Zweck der Reinigung in der gerade ausreichenden Menge kochender, verdünnter Salzsäure gelöst und zu der heissen Flüssigkeit tropfenweise verdünnte, wässrige Ammoniumcarbonat-Lösung hinzugefügt, wodurch zunächst die Verunreinigungen in Gestalt eines schwarzgrauen Schlammes ausfielen und die Lösung sich mehr und mehr aufhellte. Sobald kein Schmutz mehr ausfiel, wurde siedendheiss filtrirt und das nur schwach gefärbte Filtrat mit Ammoniak neutralisirt, wodurch das Aminonaphtol in Gestalt glänzender, fast farbloser, langer Nadeln fast vollkommen ausfiel. Dieselben wurden nach vollständigem Erkalten abgesaugt, getrocknet und in einem Kochkolben mit der fünffachen Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid auf einmal unter gutem Umschwenken übergossen. Die Masse erwärmt sich stark und wird zunächst klar, indem fast alles in Lösung geht, um kurz darauf zu einem dicken Brei des Monoacetylderivates zu erstarren. Man kühlt nun sofort ab,

[1]) Siehe die Mittheilung über das 12. Isomere des Rosindulins, S. 3276.
[2]) Diese Berichte 32, 2631.

um die Umwandlung in das Diacetylderivat zu verhindern, saugt ab, wäscht mit Aether und krystallisirt aus verdünntem Alkohol. Man erhält grauweisse Nadeln vom Schmp. 213—214°, welche in Alkohol, Eisessig und siedendem Wasser gut löslich sind.

$C_{12}H_{11}NO_2$. Ber. C 71.64, H 5.47, N 6.96.
Gef. » 71.80, » 5.68, » 7.39.

Nitrosoderivat.

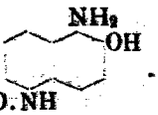


Je 5 g Acetaminonaphtol werden in einem Kolben mit soviel verdünnter Natronlauge versetzt, dass eben alles in Lösung geht, 200 ccm Wasser und 1¼ Mol.-Gew. Natriumnitrit hinzugefügt und auf einmal mit verdünnter Schwefelsäure bis zur deutlich sauren Reaction vermischt. Das nach einigem Stehen ausgeschiedene und krystallinisch gewordene Gemisch von Nitrosokörper und nicht angegriffenem Product wird durch tropfenweises Hinzufügen von Natronlauge neuerdings in Lösung gebracht, wieder mit Schwefelsäure angesäuert und einige Zeit stehen gelassen. Dann wird abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Das so erhaltene Product ist zur Weiterverarbeitung genügend rein. Die von demselben abgesaugte Mutterlauge ist stark gelb gefärbt und enthält noch ziemlich viel davon. Durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether kann dasselbe gewonnen werden. Der ätherische Extract wird mit etwas Lauge geschüttelt, welche das Oxim löst. Aus dieser Lösung fällt dasselbe nach dem Ansäuern in Gestalt gelber Nadeln aus. Das Natriumsalz ist, ähnlich wie Nitroso-β-naphtolnatrium, hellgrün gefärbt, und das freie Oxim in siedendem Wasser beträchtlich löslich, aus welchem man es zur Reinigung umkrystallisiren kann. Zur Analyse wurde das offenbar recht reine Rohproduct bei 110—120° getrocknet.

$C_{12}H_{10}N_2O_3$. Ber. C 62.61, H 4.35, N 12.17.
Gef. » 62.57, » 4.46, » 11.84, 12.24.

Unter noch nicht näher festgestellten Bedingungen erhält man den Körper ganz wie seine bisher bekannten Isomeren[1]) in einer rothen Form.

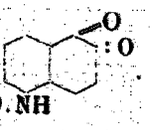
5-Acetyl-1.5-diamino-2-naphtol,



Das noch feuchte Rohproduct des Oxims wird mit wenig Wasser verrieben und mit einer kalten, concentrirten Auflösung der 1½-fachen theoretischen Menge Zinnchlorür in 20-procentiger Salzsäure

[1]) Vgl. diese Berichte 33, 1539.

vermischt. Unter deutlicher, durch Kühlen zu mässigender Wärmeentwickelung verwandelt sich das Oxim in einen hellgrauen Brei von Nadeln des Zinndoppelsalzes des Reductionsproductes. Derselbe wird nach beendeter Reduction abgesaugt, mit etwas 20-procentiger Salzsäure gewaschen, in ungefähr 200 ccm siedendem Wasser gelöst und durch andauerndes Einleiten von Schwefelwasserstoff entzinnt. Aus dem farblosen Filtrat, welches nunmehr das Monacetyldiaminonaphtol in Form seines Chlorhydrates enthält, verjagt man den gelösten Schwefelwasserstoff durch einen Luftstrom.

5-Acetamino-1.2-naphtochinon, 

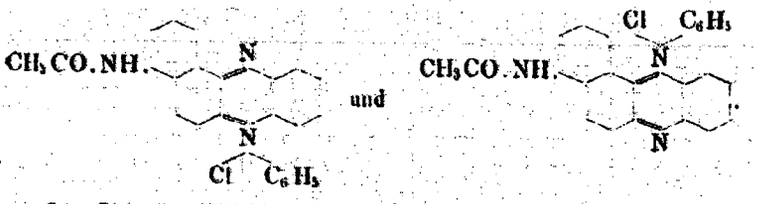
Auf Zusatz eines geringen Ueberschusses von schwefelsaurer Bichromat-Lösung zur wässrigen, verdünnten Lösung des Acetyldiaminonaphtols färbt sich die Flüssigkeit intensiv orangegelb, ohne dass ein Niederschlag entsteht. Das gebildete Chinon ist in Wasser ziemlich löslich und wird am besten durch wiederholtes Ausschütteln mit Chloroform und Abdestilliren der orangerothen Lösung bis zu beginnender Ausscheidung von Krystallen in Gestalt lebhaft ziegelrother Nädelchen und in sehr befriedigender Ausbeute erhalten. Zur Analyse wurde es bei 110° getrocknet.

$C_{12}H_9NO_3$. Ber. C 66.97, H 4.18, N 6.51.
Gef. » 67.17, » 4.46, » 6.68.

Die Krystalle schmelzen unter Zersetzung zwischen 150° und 160° und lösen sich leicht in Wasser, besonders in der Hitze, ferner leicht in Alkohol, Eisessig, Chloroform, Benzol mit orangerother Farbe. Englische Schwefelsäure löst mit rothvioletter Farbe, welche auf Wasserzusatz in hellgelb umschlägt. Hierbei scheint unter Abspaltung des Acetyls das entsprechende Amino-β-naphtochinon zu entstehen, was weiter untersucht werden soll. Dieses bemerkenswerthe Verhalten des 5-Acetamino-β-naphtochinons ist wahrscheinlich dem Umstand zuzuschreiben, dass sich die Acetamino-Gruppe in Peri-Stellung zu der sonst so reactionsfähigen Stelle 4 des β-Naphtochinons befindet und so einen schützenden Einfluss auf diese Stelle ausübt. Es liegt jedoch auch die Möglichkeit einer Peri-Condensation vor. Jedenfalls wird diese Frage einem eingehenden Studium unterworfen werden.

Mit *o*-Phenylendiamin entsteht in glatter Reaction ein hellgelbe Nädelchen bildendes Azin; mit Phenyl-*o*-phenylendiamin bilden sich, wie bereits in der Einleitung ausgeführt ist, zwei verschiedene Acetylisorosinduline, welche mit bereits dargestellten Vertretern dieser Körperklasse identificirt werden konnten.

7-Acetamino-phenylnaphtophenazonium-chlorür und 8-Acetamino-phenylisonaphtophenazonium-chlorür,



und

5 g Chinon werden in 50 ccm Alkohol suspendirt, die concentrirte alkoholische Lösung von 1.1 Mol.-Gew. Phenyl-*o*-phenylendiaminchlorhydrat und zwei Tropfen verdünnte Salzsäure hinzugefügt und das Ganze unter Kühlen mit kaltem Wasser umgeschüttelt. Unter deutlicher Wärmeentwickelung geht das Chinon mit orangerother Farbe schnell in Lösung. Nach einer Stunde wurde mit 200 ccm Wasser verdünnt, mit 2 g Natriumacetat versetzt, durch Ausschütteln mit Aether das überschüssige *o*-Diamin entfernt, aus der wässrigen Lösung der Aether und ein Theil des Alkohols durch längeres Durchsaugen von Luft verjagt und die orangerothe Lösung in einer Porzellanschale mit festem Kochsalz ausgesalzen. Nach 12-stündigem Stehen wird der chocoladenbraune, krystallinische Niederschlag der beiden Chloride abgesaugt, mit siedendem Wasser in Lösung gebracht, von etwas flockigen Verunreinigungen abfiltrirt und das klare, orangerothe Filtrat mit etwa $^1/_4$ des Gesammtvolumens filtrirter, gesättigter Kochsalzlösung versetzt. Nach einigen Stunden hat sich das nur in geringer Menge vorhandene Derivat des Phenylnaphtophenazoniums fast vollständig in Gestalt kleiner Krystallflitter abgeschieden, wird abgesaugt und mit etwas verdünnter Kochsalzlösung gewaschen. Um dasselbe vollkommen rein zu erhalten, löst man den Niederschlag in siedendem Wasser, fällt neuerdings mit gesättigter Kochsalzlösung, filtrirt ab und wäscht mit wenig ganz verdünnter Salzsäure. Das Salz erscheint so in kupferglänzenden, dunkel chocoladenbraunen Blättchen, welche in reinem Wasser und in Alkohol mit orangegelber Farbe gut löslich sind. Englische Schwefelsäure löst mit schmutzig fuchsinrother Farbe, welche durch Wasserzusatz in orangegelb umschlägt.

Versetzt man das von dem durch wenig Kochsalz ausgeschiedenen Derivat des Phenylnaphtophenazoniums resultirende, intensiv orangerothe Filtrat mit dem doppelten Volum gesättigter Kochsalzlösung und lässt ruhig während 24 Stunden stehen, so krystallisirt das Chlorid des 8-Acetaminophenylisonaphtophenazoniums ziemlich vollständig in derben, glasglänzenden, durchsichtigen, dunkelrothen Tafeln, welche in Wasser sehr leicht, ebenso in Alkohol mit orangerother Farbe löslich sind. Englische Schwefelsäure löst mit schmutzig

braunrother Farbe, welche auf Wasserzusatz in orangegelb umschlägt. Letztere Nuance ist etwas rothstichiger als diejenige des Isomeren.

Die beiden so in reinem Zustande dargestellten Acetylisorosinduline wurden durch Erwärmen mit 50-procentiger Schwefelsäure auf dem Wasserbade verseift und die erhaltenen, nach dem Verdünnen mit dem vierfachen Volum Wasser goldgelb gefärbten Lösungen mit Ammoniumcarbonat neutralisirt, wobei die kupferglänzenden Blättchen eine violetblaue, die rothen Tafeln eine grünlich-blaue Lösung ergaben. Durch festes Bromnatrium konnten aus denselben mit Leichtigkeit die festen Bromide krystallinisch abgeschieden und durch einmaliges Krystallisiren aus heissem Wasser vollkommen rein erhalten werden.

Wie bereits betont, zeigten sich die beiden so dargestellten Isorosinduline durchaus identisch mit zwei auf anderen Wegen erhaltenen, genau bekannten Isomeren. Das blauviolette wurde in sämmtlichen Eigenschaften identificirt mit dem von Kehrmann und Filatoff durch Nitriren und Reduction des Phenylnaphtophenazoniums erhaltenen Isorosindulin No. 9[1]), während das grünlichblaue seinerseits durchaus identisch mit dem Isorosindulin No. 12 sich erwiesen hat, welches in einer der vorangehenden Mittheilungen beschrieben ist[3]) und durch Nitriren und Reduciren von Phenylisonaphtophenazonium dargestellt worden war.

Genf, Universitätslaboratorium, 26. October 1900.

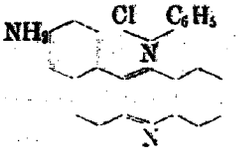
---

547. F. Kehrmann und M. Silberstein: Ueber das 13. Isomere des Rosindulins.

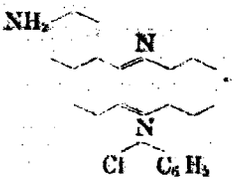
(Eingegangen am 9. November.)

Allgemeiner Theil.

Durch Condensation von 6-Acetamino-β-naphtochinon mit Phenylorthophenylendiamin entsteht leider, wie früher[2]) gefunden wurde, nur das Derivat des Phenylisonaphtophenazoniums (Formel I). Zur Darstellung des analogen Derivates des Phenylnaphtophenazoniums (Formel II) haben wir einen weiten Umweg einschlagen müssen, der uns jedoch schliesslich zum Ziele geführt hat.



I.

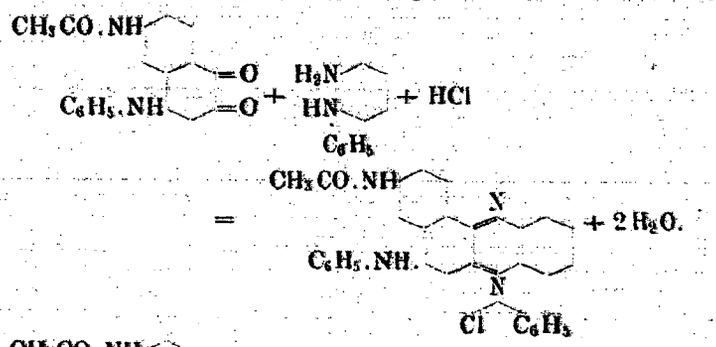


II.

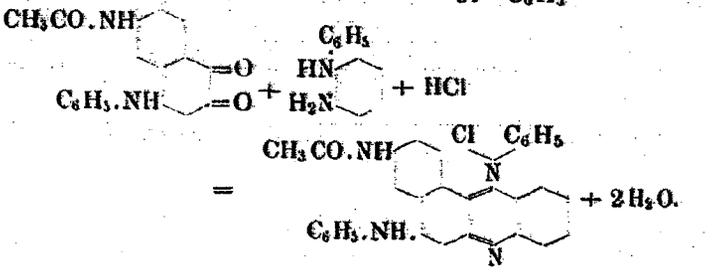
[1]) l. c. [2]) Diese Berichte 32, 927. [3]) S. 3278.

Das früher beschriebene 4-Anilino-6-Acetamino-β-naphtochinon condensirt sich mit Phenylorthophenylendiamin unter Bildung der beiden theoretisch verlangten Azoniumkörper:

I.



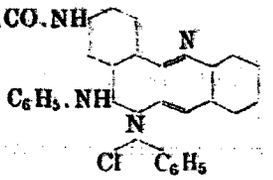
II.



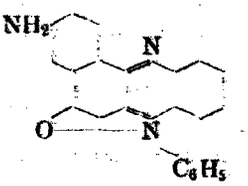
In diesem Falle ist das entsprechend Gleichung II gebildete Derivat des Phenylnaphtophenazoniums Hauptproduct, und es ergab sich das Problem, in demselben den Anilinrest durch Wasserstoff zu ersetzen und dann die Acetamino-Gruppe zu verseifen, wobei das gesuchte Isorosindulin resultiren musste.

Durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure unter Druck gelang zunächst die Umwandlung des 8-Acetamino-phenylrosindulins (Formel III) in 8-Amino-rosindon (Formel IV). Dessen Acetylderivat (Formel V) verwandelt sich unter der Einwirkung von Dimethylsulfat in das methylschwefelsaure Salz des 6-Methoxy-8-Acetamino-phenylnaphtophenazoniums (Formel VI), welches seinerseits durch alkoholisches Ammoniak in 8-Acetamino-rosindulin übergeführt werden konnte (Formel VII). Aus Letzterem konnte nunmehr die Amino-Gruppe durch Diazotirung eliminirt und schliesslich der Acetyl-Rest abgespalten werden (Formel VIII).

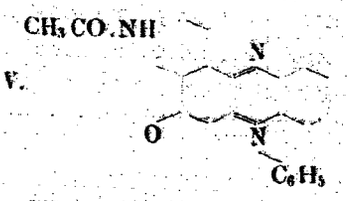
III.



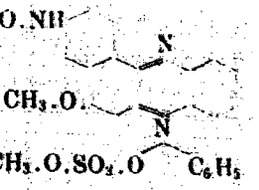
IV.



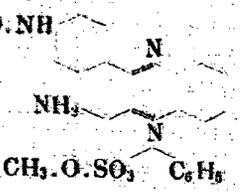
V.



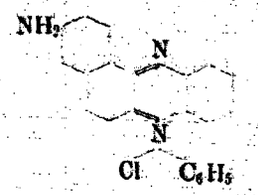
VI.



VII.



VIII.



Experimenteller Theil.

8-Acetamino-phenylrosindulin.

Das nach einer früheren Angabe[1]) aus 6-Acetamino-β-naphtochinon und Anilin dargestellte grobkrystallinische Anilid wurde behufs Ueberführung in möglichst fein vertheilten, zur Ausführung der Condensation geeigneten Zustand in lauwarmer, verdünnter Natronlauge gelöst, filtrirt und durch Zusatz von verdünnter Essigsäure ausgeschieden. Der zuerst gelatinöse Niederschlag geht durch Erwärmen auf dem Wasserbade in mikroskopische Nädelchen über, welche abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 110° getrocknet wurden.

10 g desselben wurden in 100 ccm Eisessig suspendirt, einige Tropfen verdünnte Salzsäure, 1 Mol.-Gew. Phenyl-o-phenylendiaminchlorhydrat und circa 100 ccm Wasser hinzugefügt und das Gemisch so lange zum gelinden Sieden erhitzt, bis Alles mit dunkelrother Farbe in Lösung gegangen war. Nun wurde abgekühlt, mit etwa 5 ccm verdünnter Salzsäure versetzt und die Lösung während einiger Tage bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen.

Während dieser Zeit scheidet sich das Chlorid des Acetamino-Prasindons, entstanden durch Abspaltung des Anilin-Restes aus dem Derivat der Iso-Reihe (vergl. Theoret. Theil, Gleichung II), ziemlich vollständig in Gestalt braunrother Nädelchen aus, wird abgesaugt und mit salzsäurehaltigem Alkohol etwas gewaschen. Von diesem Körper wird in einer späteren Mittheilung weiter die Rede sein.

Die davon abfiltrirte, fuchsinrothe Lösung wird mit viel Wasser verdünnt und mit festem Kochsalz gesättigt. Hierdurch fällt das Rosindulin-Derivat als anfangs harzige, bald zu metallgrünen Kryställchen erstarrende Masse aus, wird abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und mit siedendem Alkohol in Lösung gebracht, aus

[1]) Diese Berichte 31, 2416.

welcher es nach dem Erkalten in goldglänzenden, dunkelrothen, derben Prismen krystallisirt. Die abfiltrirte und eingedampfte Mutterlauge liefert noch einige weitere, ziemlich reine Krystallisationen. Aus 10 g Anilinochinon werden so 6 g ganz reines Chlorid erhalten. Zur Analyse wurde ein Theil, fein gepulvert, bei 120° getrocknet. Die Chlor-Bestimmung wurde mit dem Filtrat der Bichromat-Fällung ausgeführt.

$C_{30}H_{23}N_4OCl$. Ber. Cl 7.24. Gef. Cl 7.40.

In Wasser löst sich das Salz nur bei Gegenwart einer Spur freier Säure ohne Dissociation mit gelblich-fuchsinrother Farbe, leicht in siedendem Alkohol und Eisessig mit derselben Farbe. Englische Schwefelsäure löst mit gelblich-grüner Farbe, welche auf Wasserzusatz in roth übergeht, worauf das schwer lösliche Sulfat unter Entfärbung der Lösung in goldglänzenden Flittern ausfällt.

Base $C_{30}H_{23}N_4O.OH$. Versetzt man die Lösung des Chlorids in 50-proc. Alkohol mit etwas Sodalösung, so krystallisirt die Base sehr vollständig in braunrothen, messingglänzenden Blättchen. Dieselbe ist in Wasser ganz unlöslich und scheint auffallender Weise bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet der Hydrat-Form zu entsprechen.

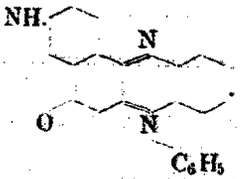
$C_{30}H_{24}N_4O_2$. Ber. C 76.27, H 5.08.
Gef. » 76.15, » 4.86.

8-Amino-Phenylrosindulin.

Das Chlorid entsteht aus dem Vorigen durch Einkochen der mit etwas Salzsäure versetzten alkoholischen Lösung auf ein kleines Volumen und krystallisirt nach dem Erkalten in derben, grünglänzenden Krystallen, welche in Wasser und Alkohol ohne Dissociation mit fuchsinrother Farbe leicht löslich sind. Englische Schwefelsäure löst mit dunkelgrüner Farbe, welche durch Verdünnen mit Wasser fuchsinroth wird. Aus überschüssige Salzsäure enthaltenden Lösungen krystallisirt das Dichlorhydrat. Dasselbe wurde bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

$C_{28}H_{22}N_4Cl_2$. Ber. Cl 14.64. Gef. Cl 14.06.

8-Acetamino-Rosindon,



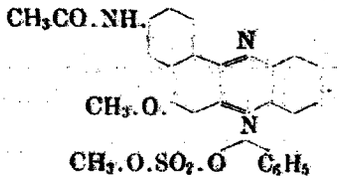
Zur Darstellung des 8-Amino-rosindons zeigte sich, nach mehreren vergeblichen Versuchen, folgendes Verfahren brauchbar.

Je 0.2 g des 8-Acetamino-phenylrosindulinchlorhydrats wurden mit 10 ccm 10-proc. Schwefelsäure im Einschmelzrohr während 2—3

Stunden auf 175—180° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde dann der Röhreninhalt, welcher eine ziemlich klare, braunrothe Lösung bildete, abfiltrirt und das Filter mit heisser, sehr verdünnter Schwefelsäure gewaschen. Die von mehreren Röhren herrührenden Filtrate wurden dann vereinigt und mit Ammoniumcarbonat neutralisirt, wobei das noch unreine Aminorosindon in Gestalt eines rothbraunen, flockig krystallinischen Niederschlages ausfiel. Derselbe wurde nach dem Absaugen, Waschen mit Wasser und Trocknen mit nicht zu viel Essigsäureanhydrid übergossen und eben bis zum Sieden erhitzt. Schon in der Hitze scheidet sich die Hauptmenge des Acetamino-Rosindons in Gestalt zinnoberrother, körniger Krystalle aus, während etwas Aminophenylrosindolin in Lösung bleibt. Nach dem Erkalten saugt man ab, wäscht mit etwas Essigsäureanhydrid und dann mit Aether. Das so dargestellte Rosindon-Derivat eignet sich zur Verarbeitung. Um daraus ein analysenreines Product zu erhalten, krystallisirte man einen Theil aus kochendem Essigsäureanhydrid, aus welchem Lösungsmittel ziegelrothe, metallgrün glänzende, hübsche Nadeln erhalten wurden. Dieselben verändern sich nicht bei 310° und sind in Wasser unlöslich, schwer löslich in Alkohol, Aether, Benzol, gut löslich in Eisessig und besonders in Nitrobenzol mit gelblich-rother Farbe und starker rother bis grüngelber Fluorescenz. Englische Schwefelsäure löst mit schmutzig-violetter Farbe, welche auf Wasserzusatz in gelb und schliesslich in ziegelroth übergeht, indem das Rosindon ausfällt. Zur Analyse wurde der Körper bei 120° getrocknet.

$C_{24}H_{17}N_3O_4$. Ber. N 11.09. Gef. N 11.05.

Methylsulfat des 8-Acetamino-6-Methoxy-phenylnaphtophenazoniums.



Wie der Eine von uns[1]) gefunden hat, lagert sich Methylsulfat in Nitrobenzol-Lösung mit der grössten Leichtigkeit an die Körper der Rosindon-Gruppe an unter Sprengung der Brücken-Sauerstoff-Bindung und glatter Bildung von Methoxyazonium-Verbindungen. Die Reaction entspricht vollkommen der von Fischer und Hepp[2]) aufgefundenen Addition der Halogenmethyle an Körper vom Aposafranon- und Rosindon-Typus. Da Letztere jedoch gerade beim Rosindon selbst zu versagen scheint, während diese Substanz Methylsulfat sehr glatt

[1]) Unveröffentlichte Beobachtung. [2]) Diese Berichte 31, 299.

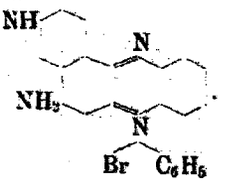
addirt [1]), so haben wir uns auch in diesem Falle des Sulfats bedient und sind so ohne Schwierigkeit zum Ziel gelangt.

Die ziegelrothe, stark fluorescirende, 150° heisse Lösung des Acetaminorosindons in Nitrobenzol färbt sich nach Zusatz von etwas überschüssigem Methylsulfat schnell intensiv goldgelb mit grünlichgelber, sehr starker Fluorescenz. Auf Zusatz von viel Aether zur abgekühlten Lösung fällt das Additionsproduct vollständig als orangefarbenes Krystallpulver aus, welches in Wasser und Alkohol mit goldgelber Farbe und gelbgrüner Fluorescenz leicht, in Aether unlöslich ist. Versetzt man die Lösung mit einem Tropfen Lauge und kocht auf, so wird Acetaminorosindon zurückgebildet; die gleiche Zersetzung tritt auch durch längeres Kochen der wässrigen neutralen Lösung ein. Englische Schwefelsäure löst mit violetrother Farbe, welche auf Wasserzusatz goldgelb wird.

Das Platindoppelsalz bildet einen orangegelben flockigen Niederschlag, welcher zur Analyse bei 130° getrocknet wurde.

$(C_{25}H_{20}N_3O_2Cl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 16.24. Gef. Pt 16.54.

8-Acetaminorosindulinbromid,



Das vorstehend beschriebene Additionsproduct wurde fein gepulvert, in Alkohol suspendirt und nach Zusatz von etwas wässrigem Ammoniak langsam bis zum beginnenden Sieden erwärmt. Die anfangs goldgelbe Lösung wurde schnell rosindulinroth, indem sich das Additionsproduct klar auflöste. Die Lösung wurde hierauf in einer flachen Schale der freiwilligen Verdunstung bei gewöhnlicher Temperatur überlassen und der Rückstand wiederholt mit kleinen Mengen siedenden Wassers extrahirt, welches das Rosindulinderivat auflöst, während eine Spur zugleich entstandenes Rosindon zurückbleibt. Auf Zusatz von festem Bromnatrium zur rothen Lösung fiel das Bromür des Acetaminorosindulins als ziegelrothes Pulver aus, welches nach dem Absaugen und Waschen mit ganz wenig Wasser aus siedendem Alkohol umkrystallisirt wurde. Man erhielt so ziegelrothe, metallisch grün glänzende Nadeln, die in Wasser leicht, in Alkohol ziemlich schwer mit gelblichrother Farbe und ziegelrother Fluorescenz löslich sind. Englische Schwefelsäure löst mit braungrüner Farbe, welche durch Verdünnen mit Wasser zunächst rein grün und dann rosindulinroth wird.

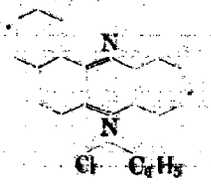
---

[1]) l. c.

Das Bichromat fällt aus der wässrigen Lösung des Bromürs als rothes, in Wasser unlösliches, krystallinisches Pulver, welches zur Analyse bei 120—130° getrocknet wurde.

$(C_{18}H_{19}N_4O)_2Cr_2O_7$. Ber. C 59.13, H 3.90.
Gef. » 59.04, » 4.13.

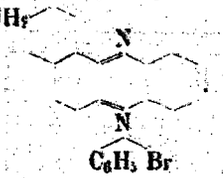
8-Acetamino-phenylnaphtophenazoniumchlorid,



Das trockne und gepulverte Bromid des 8-Acetaminorosindulins wurde in einem trocknen Kölbchen mit soviel eines Gemisches von zwei Theilen englischer Schwefelsäure und einem Theil Wasser übergossen, dass beim Umschütteln Alles in Lösung ging. Nun wurde unter Eiskühlung und gutem Mischen tropfenweise concentrirte wässrige Natriumnitritlösung hinzugefügt, wobei die Farbe der Flüssigkeit in braunroth umschlug. Tritt keine Farbenänderung mehr ein, so wird, immer unter Eiskühlung, die Lösung des entstandenen Diazokörpers in das doppelte Volumen Alkohol gegossen, wobei die Flüssigkeit unter Stickstoffentwickelung eine orangegelbe Farbe annimmt. Nach 5 Minuten wird zunächst mit etwas verdünnter Salzsäure und dann mit concentrirter wässriger Eisenchloridlösung in starkem Ueberschuss versetzt, wobei das Eisenchloriddoppelsalz der Azoniumverbindung als rothbraunes Pulver ausfällt. Dieses wird abgesaugt, mit Kochsalzlösung gewaschen, unter Erwärmen in Wasser gelöst, abgekühlt und aus der Lösung das Eisen gefällt, indem man vorsichtig Natriumcarbonatlösung bis zur ganz schwach sauren Reaction hinzusetzt. Aus der möglichst schnell vom Eisenniederschlag durch Filtriren in einen ein paar Tropfen Salzsäure enthaltenden Kolben befreiten Lösung wird das Chlorid durch festes Kochsalz als orangerothes Pulver gefällt. Dasselbe zeigt die folgenden Reactionen. Es ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht mit orangerother Farbe löslich und lässt sich durch wenig Kochsalz sehr vollkommen aussalzen. Salpetersäure fällt selbst aus verdünnten Lösungen das Nitrat in Gestalt mikroskopischer rother Nädelchen. Die orangerothe alkoholische Lösung zeigt schwach gelbe Fluorescenz. Englische Schwefelsäure löst mit fuchsinrother Farbe, welche durch Verdünnen mit Wasser in orangegelb umschlägt.

Isorosindulin No. 13.

Salze des 8-Amino-phenylnaphtophenazoniums.



Bromür, $C_{18}H_{13}Br$

Entsteht aus dem Vorigen durch vorsichtiges Erwärmen mit 50-procentiger Schwefelsäure, Verdünnen mit Wasser, Neutralisiren mit Natriumcarbonatlösung, Aussalzen mit festem Bromnatrium und Reinigen des grünlich-grauen Niederschlags durch Auflösen in wenig Wasser, Filtriren und Fällen mit concentrirter Bromnatriumlösung. Man erhielt so dunkel graugrüne Nädelchen, welche sich in Wasser mit braunrother, in Alkohol mit dunkelgrüner Farbe leicht lösen. Englische Schwefelsäure löst mit blutrother Farbe, welche auf Wasserzusatz unter Bildung des zweisäurigen Salzes grünlichgelb und erst durch Neutralisiren braunroth wird. Das Salz ist sehr unbeständig und geht beim Kochen seiner Lösungen ziemlich schnell unter Oxydation in Aminorosindon über. Seine grüne alkoholische Lösung wird auf Zusatz von etwas Ammoniak bald gelblichroth unter Bildung von Aminorosindulin.

Die beiden letzt-beschriebenen Substanzen konnten leider in Folge des grossen, durch die vielen Umwandlungen bedingten Materialverlustes nicht in zur Analyse genügenden Quantitäten erhalten werden. Dieselben sollen daher von Neuem dargestellt, analysirt und zugleich besser untersucht werden.

Genf, 4. November 1900. Universitätslaboratorium.

548. Eduard Buchner: Zymase aus getödteter Hefe.

(Aus dem chem. Laboratorium der Landwirthschaftl. Hochschule zu Berlin.)

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. E. Buchner.)

Unter der Ueberschrift: »Neuer Beweis für die Existenz der Zymase« habe ich vor drei Jahren einen Versuch veröffentlicht[1]), wonach sorgfältig getrocknete und sodann getödtete Bierhefe beim Mischen mit steriler Zuckerlösung eine beträchtliche Gährwirkung auszuüben vermag. Diese Beobachtung, ein schwer wiegendes Argument zu Gunsten der Annahme eines Gährung erregenden Enzymes in der Hefezelle und gegen die Plasmahypothese, ist jetzt durch ausführlichere

[1]) Diese Berichte 30, 1112.

Versuche bestätigt und das Gährung erregende Agens aus den getödteten Hefezellen mit Glycerin-Wasser extrahirt worden. Beträchtliche Mengen von Hefe (je 150 g) wurden hierzu in einem grossen Vacuumtrockenapparat mit Warmwasserheizung von oben und unten, den mein College, der Physiologe N. Zuntz, freundlichst zur Verfügung stellte, 2½—4 Stdn. bei Temperaturen von 35—100° und 30 mm Druck getrocknet, hierauf durch vielstündiges Erhitzen im Wasserstoffstrom [8 Stdn. auf 98—100° (Versuche I u. II), oder 4 Stdn. auf 102°, 5 Stdn. auf 110° und 10 Stdn. auf 110° (Versuch III), oder endlich 8 Stdn. auf 100—101° und sodann 10 Stdn. auf 110° (Versuche IV u. V)] getödtet und, nachdem sorgfältige Controllversuche (Aussaat grösserer Mengen in je 3 Kölbchen mit steriler Bierwürze und dreiwöchentliche Beobachtung) den sicheren Nachweis der Sterilität geliefert hatten, mit Sand und Kieselguhr unter Zusatz einer 10-procentigen, wässrigen Glycerinlösung zerrieben. Die so erhaltene, teigförmige Masse lieferte in der hydraulischen Presse einen Saft, von dem 20 ccm, versetzt mit 8 g Rohrzucker und etwas Thymol, bei 22° innerhalb 68 Stdn. bei 5 verschiedenen Versuchen 0.52, 0.74, 0.32, 0.31 und 0.51 g Kohlendioxyd entwickelten. Demnach war ¼—½ des gährkräftigen Agens, welches Presssaft aus frischer Unterhefe enthält, trotz dem Sterilisiren und trotz dem jedenfalls mit Verlusten verknüpften, darauf folgenden Extrahiren wieder in Lösung erhalten worden. Diese Versuche entscheiden, wie mir scheint, völlig gegen die Annahme von lebenden Plasmastückchen als Träger der Gährkraft im Hefepresssaft, denn lebendes Protoplasma war in der sterilisirten Hefe überhaupt nicht mehr vorhanden.

Ueber Trocknen von Hefe in der Luft, also ohne Zuhülfenahme eines heizbaren Vacuumapparates, liegen auch einige positive Versuche vor. Bei einem derselben (Versuch VI, siehe unten) wurde die von Wasser möglichst befreite Hefe zwei Tage in dünnster Schicht bei 20° auf Hürden ausgebreitet, hernach 10 Tage bei 37° getrocknet und endlich 6 Stdn. im schwachen Kohlendioxydstrom auf 97° erhitzt; 20 ccm von dem daraus gewonnenen Auszug, der genau, wie oben mitgetheilt, hergestellt wurde, lieferten, mit Zucker und Thymol (wie oben) versetzt, bei 22° nach 68 Stdn. 0.38 g Kohlendioxyd. Da indess bei diesem, zeitlich früher als die obigen angestellten Versuche die Sterilität der Hefe nach 6-stündigem Erhitzen auf 97° nicht eigens geprüft wurde, kann er nicht als entscheidend betrachtet werden; weitere Versuche darüber sind beabsichtigt.

Interesse verdient noch die nebenbei wiederholt gemachte Beobachtung, dass durch vorhergehendes, sehr gründliches Trocknen die nachfolgende Sterilisation der Hefe durch trockne Hitze ausserordentlich erschwert wird. Während früher festgestellt worden war, dass

an der Luft und hernach im Trockenschrank bei 37° getrocknete Hefe, die nach dieser Operation immer noch etwas Wasser enthält, in mit Watte verschlossenen Kolben[1]) durch sechsstündiges Erhitzen auf 100° oder in Glasröhrchen eingeschmolzen[2]) durch sechsstündiges Erhitzen auf 95° getötet wird, zeigte sich, dass bei im Vacuum bei höherer Temperatur sehr vollständig getrockneter Hefe unter Umständen achtstündiges Erhitzen im Wasserstoffstrom auf 100° zur Sterilisation nicht genügt. Diese höhere Widerstandskraft ist wahrscheinlich nicht durch das Erhitzen im Wasserstoffstrome, also bei Luftabwesenheit, veranlasst, denn ein Controllversuch ergab, dass sorgfältig im Vacuum getrocknete Hefe auch nach achtstündigem Erhitzen auf 100° an der Luft noch lebensfähig sein kann.

Vor einem Jahre hat C. J. Lintner in München[3]) Versuche erwähnt, bei welchen Hefe getrocknet, gemahlen und mit Wasser ausgezogen wurde. »Man erzielt ein völlig klares Filtrat, das aber keine Gährwirkung ausübt, wenigstens bei den von mir ausgeführten Versuchen. Wenn die Zymase ein löslicher Körper ist, so müsste sie sich auf die eben beschriebene Weise der Hefe entziehen lassen.« Diese Forderung des Hrn. Lintner ist nun erfüllt; die Anordnung seiner Versuche aber hat sich als ungenügend erwiesen.

Für die Ueberlassung ausgezeichneter untergähriger Bierhefe schulde ich der Schultheiss-Brauerei, Berlin, A.-G., (Laboratoriumsvorsteher Hr. Dr. Gronow) besten Dank. Mein Privatassistent, Hr. Emil Jüngermann, hat bei der Ausführung der Versuche Eifer und Geschick gezeigt.

Experimentelles.

Die viermal gewaschene und gesiebte Unterhefe wurde bei 150 Atmosphären Druck (80 kg auf 1 qcm) zwei Stunden lang ausgepresst, dann 150 g der weissen, leicht zerbröckelnden Masse auf einem grossen Blech von $^1/_4$ qm ausgebreitet und im Vacuumtrockenapparat erhitzt, wie unten näher beschrieben, wobei eine Gewichtsabnahme um $^2/_3$ erfolgte. Die getrocknete Hefe wurde hierauf in einem Erlenmeyer-Kolben unter Ueberleiten von Wasserstoff (gewaschen mit Kalilauge, Kaliumpermanganat- und Silbernitrat-Lösung, getrocknet durch Schwefelsäure und Chlorcalcium) in einen Trockenschrank gebracht, der mit einem Mantel von siedendem Wasser, bezw. kochender Chlorcalciumlösung umgeben war; dabei entwichen auf 50 g getrocknete Hefe nochmals 1—2 g Wasser. Nachdem hierauf die Sterilität constatirt war, wurden 50 g der getöteten Hefe unter Zugabe von 100 g einer 10-procentigen wässrigen Glycerinlösung, was dem Wasserverlust

[1]) Diese Berichte 30, 1113. [2]) Diese Berichte 32, 135.

[3]) Verhandlung. d. Ges. d. Naturforscher u. Aerzte 1899, II, 1, 166; Chemikerzeitung, Cöthen 23 (1899), 851.

beim Trocknen ungefähr entspricht, in einer Reibschale mit 150 g Quarzsand und 30 g Kieselguhr zerrieben, bis eine gleichmässig plastische Masse entstanden war; dieselbe lieferte endlich, in ein Presstuch eingeschlagen, bei 300 Atmosphären Druck (160 kg auf 1 qcm) innerhalb zwei Stunden 45 ccm Saft.

Trocknung und Sterilisation der Hefe und Gährkraft des Auszuges.

Nr.	Hefe, getrocknet im Vacuum unter Erhitzen	Sterilisirt durch Erhitzen im H-Strom	Prüfung der Sterilität	20 ccm Saft + 8 g Rohrzucker + einige Körnchen Thymol bei 22° gaben Kohlendioxyd in g nach Stunden		
				20	44	68
I	3¼ Std. auf 35—70°[1])	8 Std. auf 98°	Je drei Kölbchen mit steriler Bierwürze blieben auf grössere Aussaat hin bei Zimmertemperatur 2½—3 Wochen steril.	0.41	0.49	0.52
II	4 Std. auf 40—80°[1])	8 Std. auf 100°		0.56	0.71	0.74
III	2½ Std. auf 40—60°[1])	4 Std. auf 102°, ferner 5 + 10 Std. auf 110°		0.09	0.21	0.32
IV	4 Std. auf 45—100°[1])	8 Std. auf 101° und 10 Std. auf 110°		0.10	0.25	0.31
V	4 Std. auf 45—85°[1])	8 Std. auf 101° und 10 Std. auf 110°		0.26	0.35	0.51
VI	An der Luft: 2 Tage bei 20°, dann 10 Tage bei 37°	6 Stunden auf 97° im CO_2-Strom	Nicht geprüft	0.21	0.35	0.38

[1]) Genauer, bei Versuch I: 2¼ Std. auf 35—50°, ½ Std. auf 50—60°, ½ Std. auf 60—70°;
» » » II: ¾ Std. auf 40°, 1¼ Std. auf 50°, 1 Std. auf 60°, ½ Std. auf 70°, ½ Std. auf 80°;
» » III: ½ Std. auf 40°, 1¼ Std. auf 50°, ¾ Std. auf 60°;
» » » IV: 1 Std. auf 45°, 1 Std. auf 55°, ½ Std. auf 70°, 1½ Std. auf 70—100°;
» » V: 1 Std. auf 45°, ½ Std. auf 50°, 1 Std. auf 70°, 1½ Std. auf 70—85°.

549. Eduard Buchner: Bemerkungen zur Arbeit von A. Macfadyen, G. H. Morris und S. Rowland: »Ueber ausgepresstes Hefezellplasma (Buchner's Zymase)«

[Aus dem chem. Laboratorium der Landwirthschaftl. Hochschule zu Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. E. Buchner.)

Im Ferienhefte[1]) ist eine Abhandlung der obengenannten Herren aus dem Jenner-Institut in London erschienen, welche schon infolge ihres Umfanges die Aufmerksamkeit auf sich zu lenken geeignet ist. Die Mehrzahl der veröffentlichten Versuche wurde mit Presssaft aus obergähriger Hefe des englischen Brauereibetriebes angestellt, welche noch niemand zu derartigen Arbeiten verwendet hat. Dadurch ist der Publication ein gewisses Interesse gesichert; im Uebrigen stellen sich bei näherer Durchsicht Zweifel an der Neuheit mancher mitgetheilten Thatsachen[2]), an der Zulässigkeit der Schlussfolgerungen und sogar an der Brauchbarkeit der Zahlenangaben ein. Aus Rücksicht auf den verfügbaren Raum seien nur ein Paar der letzteren Fälle herausgegriffen.

Ueber den Einfluss verschiedener Zuckerarten.

S. 2781, Tabelle VII, schliessen die Autoren aus ihren Versuchen, dass »im Ganzen genommen aus Rohrzucker mehr Kohlendioxyd erhalten wird, als aus irgend einem anderen Zucker«. Presssaft aus untergähriger Bierhefe vergärt Maltose, Saccharose, *d*-Glucose und *d*-Fructose gleich rasch[3]). Wenn jene Angaben der HHrn. Macfadyen, Morris und Rowland richtig wären, bestände somit ein merkwürdiger Unterschied zwischen Presssaft aus Ober- und aus Unter-Hefe. Das Zahlenmaterial der Tabelle VII ist aber ein äusserst bedenkliches. So sollte Presssaft aus Hefe B (3 Tage alt) entwickeln:[4])

aus 10-proc. Dextroselösung 1.75 g CO_2, aus 15-proc. Maltoselösung 0.71 g CO_2,

also aus Dextrose etwa doppelt so viel wie aus Maltose; ferner ebenfalls Presssaft aus Hefe B (aber 4 Tage alt);

aus 5-proc. Dextroselösung 0.68 g CO_2, aus 5-proc. Maltoselösung 1.61 g CO_2,
» 10-proc. » 1.80 » » » 10-proc. » 3.21 g »,

nach letzteren Versuchen würde also Maltose etwa doppelt so rasch

---

[1]) Diese Berichte 33, 2764—90; der Royal Society im Juni vorgelegt durch H. E. Roscoe; vergl. The Brewing Trade Review 14, (1900), 217.

[2]) Ueberhaupt nicht berücksichtigt sind die werthvollen Arbeiten von H. Lange, Wochschr. für Brauerei 15 (1898), 377; R. Albert, ebenda 16 (1899), 485; F. B. Ahrens, Ztschr. f. angew. Chem. 1900, 483.

[3]) Buchner und Rapp, diese Berichte 31, 1090.

[4]) Da die Versuche in der Publication nicht nummerirt sind, ist die eindeutige Bezeichnung sehr umständlich.

vergähren als Dextrose. Dabei handelt es sich bei diesen Versuchen um Oberhefe aus derselben Londoner Brauerei, die im einen Fall nur um einen Tag älter war. Woher kommen die Widersprüche in den Zahlen? Man kann doch derartige Fragen überhaupt präcise beantworten. Oder sollte es sich nur um Druckfehler handeln?

Ueber den Einfluss verschiedener Antiseptica,

speciell von Toluol und Thymol, ist bisher festgestellt, dass Presssaft aus Münchner Unterhefe durch Toluolzusatz bezüglich der Gährkraft (bei 15°) kaum merklich geschädigt wird[1]), und dass Presssaft aus Berliner Unterhefe V durch Thymol (bei 22°) nicht mehr (eher weniger) gehemmt wird als durch Toluol[2]).

Die HH. Macfadyen, Morris und Rowland haben ihre Zahlenergebnisse bei Versuchen mit Presssaft aus Londoner Oberhefe B (sämmtlich 2 Tage alt) bei Zusatz von 10 pCt. Zucker und bei 25° S. 2782 in Tabelle VIII zusammengestellt; der Presssaft des Versuches 2 (2. Zeile der Tabelle) lieferte

nach 24 Stunden bei Thymolzusatz 1.02 g CO_2, bei Toluolzusatz 0.66 g CO_2.

Demnach ist Toluol viel ungünstiger als Thymol. Der Presssaft des Versuches 3 (3. Zeile) ergab

nach 24 Stunden bei Thymolzusatz 0.55 g CO_2, bei Toluolzusatz 1.19 g CO_2,
» 48 » » » 0.96 » » » » 3.00 » » ;

somit wirkt Thymol viel ungünstiger als Toluol. Der Presssaft des 4. Versuches (4. Zeile) lieferte

nach 24 Stunden bei Thymolzusatz 1.29 g CO_2, bei Toluolzusatz 0.72 g CO_2,
» 48 » » 1.64 » » » 1.07 » » .

Nach Versuch 4 ist wieder Toluol viel schädlicher als Thymol. Diese entgegengesetzten Zahlenresultate sind nicht die Folge von Druckfehlern, denn die Autoren sagen selbst (S. 2783, Zeile 2 von oben) »in Gegenwart von Zucker widersprechen die Resultate einander sehr«. Die Verfasser halten betreffs dieses Punktes noch weitere Forschungen für nothwendig. Warum aber werden dann Versuche publicirt, aus denen man garnichts entnehmen kann, als nur das Eine, dass dieselben mit einem Fehler behaftet sind, der die Resultate unbrauchbar macht?

Weitere Punkte, die zu Bedenken Anlass geben.

1. Um über die Zymase des Hefepresssaftes zu arbeiten, haben die Herren meistens Säfte mit ganz geringer Gährwirkung benutzt. Soweit die verschiedenen Versuchsbedingungen einen Vergleich zulassen, sind von den 17 Versuchen der Tabelle II (S. 2776) nur drei

[1]) B. und Rapp, diese Berichte 31, 1088.
[2]) R. Albert, Wochschr. für Brauerei 16 (1899), 487, Tabelle VI.

mit etwa gleich gährkräftigem Presssaft durchgeführt, wie ihn die Münchener Unterhefe gewöhnlich liefert, von den 7 Versuchen der Tabelle III (S. 2777) nur einer, von den 12 Versuchen der Tabelle IV (S. 2777) nur acht; alle übrigen Presssäfte dieser Tabellen zeigen höchstens die halbe, bis herab zu spurenhafter Gasentwickelung.

2. Die Antisepsis ist bei sämmtlichen Versuchen, die weniger als 20 pCt. Zucker enthalten, also bei den meisten der Tabellen IV—XI, bei der Versuchstemperatur von 25° nicht mehr gesichert. Ein directer Versuch ergab Hrn. Dr. R. Albert[1]), dass sich in Hefepresssaft bei Zugabe von 10 pCt. Rohrzucker und 1 pCt. Thymol bei 22° Bacterien reichlich entwickeln können. Das Aufkommen von Spaltpilzen kann derartige Versuche völlig unbrauchbar machen. Die englische Oberhefe ist nun, wie bekannt, im Gegensatz zur deutschen Unterhefe stark mit Bacterien verunreinigt. Eine Angabe über die dauernde Sterilität der Versuchsflüssigkeiten fehlt in der Abhandlung der HHrn. Macfadyen, Morris und Rowland.

Die sogenannte Selbstgährung des Presssaftes (S. 2772), welche nach den Verfassern bei Saft aus englischer Oberhefe einen gewaltigen Umfang annehmen und aus 100 ccm Saft innerhalb 48 Stunden z. B. 2.98 g Kohlensäure liefern soll, »ist anscheinend der Aufmerksamkeit B.'s entgangen, welcher auf dieselbe nur gelegentlich in einer seiner Mittheilungen Bezug nimmt . . .« Dem gegenüber weise ich auf die von Rapp und mir[2]) veröffentlichte Tabelle XXXVII mit der Ueberschrift »Wie viel Kohlendioxyd entwickelt Münchener Hefepresssaft ohne Zuckerzusatz« hin; aus derselben ergiebt sich, dass Presssaft aus der sehr gleichmässigen Abfall-Unterhefe der Münchener Brauereien regelmässig in 4 Tagen auf 20 ccm bis zu 0.1 g Kohlensäure entwickelt, also etwa 10 pCt. der Gährleistung eines mässig guten Presssaftes bei Zuckerzusatz. Eine Correctur der veröffentlichten Zahlen über die Gährwirkung wegen dieser sogenannten Selbstgährung, wie sie die HHrn. Macfadyen, Morris und Rowland befürworten, hat nicht stattgefunden; bei den meisten Versuchen wurde Zucker in grossem Ueberschuss zugesetzt; es ist für die Gährwirkung des Saftes dann gleichgültig, ob zuerst der zugesetzte Zucker oder im Presssaft vorhandenes Glykogen vergohren wird. Ueberhaupt sind die in den Abhandlungen von Rapp und mir aufgeführten Kohlendioxydzahlen keine absolut genauen, gemäss der angewandten Methodik — es wurde nur der Gewichtsverlust der Kölbchen nach Meissl bestimmt und für gewöhnlich nicht einmal das Kohlendioxyd aus dem Luftraum der Kölbchen verdrängt; zum Vergleiche unter einander genügen sie aber.

---

[1]) Freundliche Privatmittheilung. [2]) Diese Berichte 32, 2090.

Auf meine Veranlassung hat Hr. Emil Jüngermann an vier nicht auf einander folgenden Tagen die sogenannte Selbstgährung des Presssaftes aus frischer Berliner untergähriger Bierhefe S bestimmt und verglichen mit der Gährwirkung desselben Saftes nach Zusatz von Rohrzucker bis zu 28 pCt. Gehalt.

Je 20 ccm Presssaft und etwas Thymol, mit und ohne Rohrzuckerzusatz; 22°.

No.	Datum	Rohrzuckerzusatz in g	Lieferte Kohlendioxyd in g nach Stunden		
			20	40	68
1	19. X.	—	0.07	0.11	0.13
2	»	8	0.46	1.09	1.37
3	1. XI.	—	0.11	0.11	0.11
4	»	8	0.80	1.62	1.84
5	5. XI.	—	0.10	0.14	0.14
6	»	8	0.79	0.97	1.46
7	7. XI.	—	0.08	0.09	0.10
8	»	8	0.67	1.13	1.33

Aus der Tabelle ergiebt sich, dass der Presssaft aus hiesiger Unterhefe S die Erscheinung der sogen. Selbstgährung in etwas höherem Maasse zeigt als der aus Münchener Abfallhefe, was durch höheren Glykogengehalt der verarbeiteten Hefe bedingt sein dürfte. Die Zahlen überschreiten jedoch auch hier nicht den zehnten Theil der Menge Kohlendioxyd, die gährkräftiger Saft aus Zucker liefert.

Wenn die HHrn. Macfadyen, Morris und Rowland eine so starke Selbstgährung ihrer Pressäfte, wie sie angeben, beobachten konnten, wäre es ihre Aufgabe gewesen, da man die Ursache der Selbstgährung in der Anwesenheit von Glykogen erkannt hat[1]), zunächst mittels der einfachen Färbung durch Jod den Presssaft bezw. die Hefe auf Glykogengehalt zu prüfen. Andererseits hätte der Selbstgährung zeigende Presssaft auf die Anwesenheit von Spaltpilzen untersucht werden müssen. Auch Fällung des Pressaftes durch Alkohol und Aether[2]) und Prüfung, ob nach Auflösen des Niederschlages in Wasser die räthselhafte Selbstgährung wieder eintritt, wäre empfehlenswerth gewesen.

[1]) Vgl. z. B. C. J. Lintner, Ctribl. f. Bact., II. Abth., 5 (1899), 793; Chemiker-Zeitung, Cöthen 23 (1899), 851; Buchner und Rapp, diese Berichte 32, 2090; R. Meissner, Ctribl. f. Bact., II. Abth., 6 (1900), 551.

[2]) Albert und Buchner, diese Berichte 33, 266, 971.

Verdient die Enzym- oder die Plasma-Theorie den Vorzug?

Es sei gestattet, den Gegnern der Enzymtheorie, zu welchen sich die HHrn. Macfadyen, Morris und Rowland gesellen, hier die Worte anzuführen, die W. Pfeffer nach einer Demonstration der zellenfreien Gährung in der botanischen Section der Münchener Naturforscher-Versammlung geäussert hat[1]): »Wir müssen für den sicheren Nachweis dankbar sein, dass die Zerspaltung des Zuckers in der Alkoholgährung durch einen enzymartig wirkenden Körper bewirkt wird. Auf die Möglichkeit und Wahrscheinlichkeit eines solchen Verhältnisses habe ich schon in der II. Auflage meiner Physiologie (Bd. I, S. 559) hingewiesen. Es ist aber von höchster Bedeutung, dass Hr. Buchner den empirischen Beweis erbracht hat, dass es sich um ein Enzym handelt, das auch getrennt von der lebendigen Zelle zu wirken vermag, dass also ein analoges Verhältniss besteht, wie in Bezug auf den Erreger der Harnstoffgährung, aus dem Miquel das wirksame Enzym isolirte. Wie in anderen Fällen ist somit gekennzeichnet, dass der Organismus einen Stoff producirt, um mit dessen Hülfe eine bestimmte Umsetzung, eine bestimmte physiologische Function zu vollbringen. Jedenfalls handelt es sich dabei (wie bei allen specifischen Enzymen) um distincte chemische Körper (oder Gemische), die noch nach völliger Vernichtung des Lebens und der Organisation wirksam sind. Es ist also physiologisch nicht nöthig, anzunehmen, dass in dem Pressaft organisirte Protoplasmafetzen vorhanden und wirksam sind.«

---

550. Carl Neuberg: Zur Kenntniss der Glucuronsäure. I.

[Aus dem chemischen Laboratorium des pathologischen Instituts zu Berlin.]

(Eingegangen am 11. November.)

Die Arbeit des Herrn G. Giemsa im letzten Heft der Berichte[2]) »Ueber einige Verbindungen des Glucuronsäurelactons« veranlasst mich zur Mittheilung der folgenden, noch nicht abgeschlossenen Versuche über die Glucuronsäure.

Darstellung des Glucuronsäurelactons.

Für die Gewinnung von reinem, krystallisirtem Glucuronsäureanhydrid (Glucuron) sind bisher zwei Methoden im Gebrauch. Die ältere Methode von Thierfelder[3]) beruht auf der Spaltung der reinen Eu-

[1]) Verhandl. d. Ges. d. Naturforscher u. Aerzte 1899, II 1, 210.

[2]) Diese Berichte 33, 2996. [3]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 11, 388.

xanthinsäure allein mit Wasser durch Erhitzen unter Druck auf 120—125°. Zur Ausnutzung des werthvollen Ausgangsmaterials ist eine mehrmalige Wiederholung dieser Operation erforderlich. Diese Unbequemlichkeit suchten Mann und Tollens[1]) nach dem Vorausgang von Spiegel[2]) durch Anwendung verdünnter Säure bei der Spaltung zu umgehen. Bei Benutzung einer einprocentigen Schwefelsäure ist die Spaltung vollkommen, aber die nach Entfernung der Schwefelsäure auf dem üblichen Wege resultirende Lösung liefert beim Concentriren im Vacuum einen braunen Syrup, aus dem das Lacton durchaus nicht immer oder nur unvollständig auskrystallisirt.

Die nähere Beschäftigung mit diesen Verhältnissen zeigte, dass die von Mann (l. c.) erwähnten verhältnissmässig grossen Mengen gummiartiger Substanzen das resultirende Gemenge von Glucuronsäure und ihrem Lacton an der Krystallisation hindern, die weitere Untersuchung ergab, dass die erwähnten gummösen Substanzen erst bei der Darstellung entstehen, dass sie »Reversionsproducte« im Sinne Wohl's sind, die sich in gleicher Weise wie das Lävulosin[3]) und das Glucosin durch Säurewirkung aus der in ähnlicher Art wie ein Kohlehydrat empfindlichen Glucuronsäure bilden.

Durch Fällen des in wenig Wasser gelösten Rohsyrups mit absolutem Alkohol, durch erneutes Lösen des Niederschlags in Wasser, Ausfällen mit Alkohol und mehrmalige Wiederholung dieser Operationen, durch dann folgende Entwässerung mit absolutem Alkohol und Aether erhält man die Reversionsproducte als hygroskopische, im Vacuumexsiccator nicht zerfliessende Masse von geringerer Reductionskraft und kleinerem Drehungsvermögen als die Glucuronsäure. Durch Behandeln mit stärkerer, ca. 10-proc. Säure nehmen Drehungs- und Reductions-Vermögen wieder zu.

Auf Grund dieser Betrachtungen war vorauszusehen, dass sich die störende Bildung der Reversionsproducte durch eine Verminderung der spaltenden Säuremenge vermeiden lasse, wie dieses Wohl für die Verzuckerung des Inulins zur Lävulose[4]) dargethan hat.

Betreffs des Ausgangsmaterials zur Darstellung von Glucuronsäure sei bemerkt, dass man nicht von reiner, durch mehrfaches Umkrystallisiren aus 50-proc. Alkohol erhaltener Euxanthinsäure auszugehen braucht, wie das bisher üblich war; denn die Verunreinigung der rohen Euxanthinsäure, die nach der Vorschrift von Mann und Tollens aus dem Piuri gewonnen ist, besteht aus Euxanthon, das bei der folgenden Säurespaltung ja doch aus der Euxanthinsäure (= Euxanthonglucuronsäure) entsteht.

---

[1]) Ann. d. Chem. 290, 155 u. Dissertation von F. Mann, Göttingen 1894.
[2]) Diese Berichte 15, 1964.
[3]) A. Wohl, diese Berichte 23, 2097.
[4]) A. Wohl, diese Berichte 23, 2108.

Durch Lösen der rohen Euxanthinsäure in warmer concentrirter Ammoniumcarbonatflüssigkeit, Filtration vom Ungelösten und Eingiessen in dünnem Strahl in verdünnte Schwefelsäure erhält man ein kleinkrystallinisches Product, das nach dem Absaugen, Auswaschen und Trocknen ein lockeres gelbes Pulver bildet und vorzüglich zur Spaltung geeignet ist.

50 g dieser Substanz werden in 500 ccm Wasser suspendirt und nach Zusatz von 25 ccm ½ Normal-Schwefelsäure 3 Stunden im Autoclaven auf 3 Atm. = ca. 135° erhitzt. Kurzdauernde Erhöhung der Temperatur ist ohne Nachtheil, da dass schädigende Element weniger in der Temperatursteigerung als in der Säuremenge zu suchen ist. Man lässt erkalten und saugt erst nach 12 Stunden ab, um eine nachträgliche Ausscheidung kleiner Mengen gelösten Euxanthons zu vermeiden. Die schwach hellgelbe Glucuronsäurelösung wird dann im Vacuum nach Zusatz von 70 ccm ⅕-Normal-Barythydrat bei 40° Aussentemperatur zum dünnen Syrup verdampft. Durch Eingiessen desselben in 500 ccm heissen Alkohol von 96 pCt. entfernt man Spuren von Reversionsproducten und Baryumglucuronat. Die von beiden und dem Baryumsulfat getrennte alkoholische Lösung wird dann — am besten wieder im Vacuum — zum Syrup verdampft, der nach 24—48 Stunden zu einem Brei von Krystallen des Glucurons erstarrt. Durch Aufstreichen auf Thon oder Verreiben mit gewöhnlichem Alkohol befreit man das Lacton von anhaftender Mutterlauge. Das alkoholische Filtrat oder der Alkoholextract der Thonstücke giebt beim Eindampfen unter vermindertem Druck wieder einen Syrup, der nach 1—2 Tagen eine zweite Krystallisation liefert. Erneute Verarbeitung der Mutterlauge auf Lacton lohnt nicht. Die Ausbeute an Glucuron aus 50 g Euxanthinsäure von den vorerwähnten Eigenschaften ist nicht gross, aber sicher und auf einfache Weise zu erzielen; sie beträgt etwa 11 g.

Das mit Alkohol gewaschene Rohproduct diente direct zu den folgenden Reactionen. Zur völligen Reinigung krystallisirt man es am besten aus heissem Essigester um, vortheilhaft unter Zusatz einer kleinen Menge absoluten Alkohols, da der Essigester das Lacton so besser benetzt; es schiesst in reinweissen Tafeln vom Schmp. 175° an. Auch aus heissem Aceton gewinnt man, wenn auch schwerer, gut ausgebildete Krystalle.

Glucuron-amylmercaptal

entsteht auf dem von E. Fischer[1]) angegebenen Wege als schwierig [illegible] ndes Oel; die erhaltenen Krystalle trotzten allen Reinigungs-

[1]) Diese Berichte 27, 677.

[2]) Ueber die gleiche Beobachtung am *d*-Lyxoseamylmercaptal siehe Ruff und Ollendorff, diese Berichte 33, 1802.

versuchen, da sie sich von selbst oder beim Umkrystallisiren wieder in ein zähflüssiges Oel verwandeln.

Glucuron-thiosemicarbazon.

$$CO\cdot(CH\cdot OH)_2\cdot CH\cdot CH(OH)\cdot CH:N\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2,$$
$$\quad\quad O$$

Fügt man zu einer concentrirten Lösung von Thiosemicarbazid (0.5 g) in heissem Wasser festes Glucuronsäurelacton (1 g), so löst es sich sofort. Nach wenigen Augenblicken erstarrt die Flüssigkeit zu einem festen Krystallkuchen. Die durch Zerkleinerung desselben erhaltene Substanz ist nach dem Auskochen mit Alkohol rein, ihr Schmp. 223° ändert sich nicht beim Umkrystallisiren.

Die Verbindung ist in allen gebräuchlichen organischen Solventien, auch in Pyridin, nicht oder äusserst wenig löslich; leicht wird sie von heissem Wasser aufgenommen und scheidet sich hieraus beim Erkalten sehr vollständig in centimeterlangen, farblosen, lanzettenförmigen Nadeln ab, die oft büschelförmige Anordnung zeigen. Sie reducirt ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte, alkalische Quecksilberlösung und Fehling'sche Mischung erst in der Wärme.

Die spec. Drehung der Substanz konnte wegen der Schwerlöslichkeit nicht sicher bestimmt werden.

0.1362 g Subst.: 19.7 ccm N (16°, 763 mm).

$C_7H_{11}O_5N_3S$. Ber. N 16.87. Gef. N 16.96.

Das Thiosemicarbazon, dessen Bildung quantitativ erfolgt, stellt ein äusserst charakteristisches Derivat des Glucuronsäurelactons dar.

Glucuron-diphenylhydrazon,

$$CO\cdot(CH\cdot OH)_2\cdot CH\cdot CH(OH)\cdot CH:N\cdot N(C_6H_5)_2,$$
$$\quad\quad\quad\quad O$$

bildet sich beim Erwärmen von concentrirter wässriger Lactonlösung (1 g) mit einer alkoholischen des Hydrazins (1 g), während ¼ Stunde auf dem Wasserbad. Beim Erkalten scheiden sich freiwillig oder nach vorsichtigem Aetherzusatz weisse Nädelchen ab, die in den meisten organischen Solventien kaum oder schwer löslich sind. Aus Alkohol, der die Verbindung in der Wärme leicht löst, schiesst sie beim schnellen Abkühlen in Nadeln vom Schmp. 150° an.

0.1602 g Sbst.: 11.4 ccm N (16°, 750 mm).

$C_{18}H_{18}O_5N_2$. Ber. N 8.19. Gef. N 8.18.

Glucuron-*p*-bromphenylhydrazon,

$$CO\cdot(CH\cdot OH)_2\cdot CH\cdot CH(OH)\cdot CH:N\cdot NH\cdot C_6H_4Br.$$
$$\quad\quad\quad O$$

Diese Verbindung ist inzwischen von Hrn. Gilsma beschrieben worden, meine Beobachtungen stimmen mit den seinigen gut überein. Ich hatte diese Substanz in der Hoffnung dargestellt, sie mit dem früher

von mir beschriebenen *p*-Bromphenylhydrazinderivat[1]), das aus der freien Glucuronsäure oder ihren Salzen in essigsaurer Lösung entsteht, in Beziehung bringen zu können. Eine solche scheint in der That zu bestehen: Erhitzt man sie mit verdünnter Essigsäure, so verwandelt sie sich allmählich in ein Harz, aus dem man mit warmem Alkohol eine geringe Menge schön gelber Nadeln erhält. Leichter erhält man solche durch Erwärmen mit *p*-Bromphenylhydrazinacetat, wodurch zunächst eine braune Krystallmasse entsteht, die nach dem Auskochen mit Alkohol leuchtend hellgelbe Farbe annimmt und im Verhalten wie Drehungsvermögen der früher beschriebenen Verbindung gleicht, obwohl die analytischen Daten nicht ganz übereinstimmen.

0.1809 g Subst.: 12.8 ccm N (15°, 758 mm).

$C_{12}H_{13}O_5N_2Br$. Ber. N 8.12. Gef. N 8.20.

Für die Darstellung des

Glucuronoxims, $CO.(CH.OH)_2.CH.CH(OH).CH:N.OH$,
O

das G. Giemsa auf etwas anderem Wege erhielt, habe ich folgende Arbeitsweise bewährt gefunden.

In eine alkoholische Hydroxylaminlösung, die durch Schütteln mit Bleioxyd[2]) von ihrem Chlorgehalt (basisch-salzsaurem Hydroxylamin) befreit ist, wird etwas weniger als die berechnete Menge Glucuron eingetragen. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade löst sich alsbald das in reinem Alkohol kaum lösliche Lacton; die warme Lösung wird bei 40° im Brutschrank belassen, und bald beginnt eine Krystallabscheidung, die nach zweitägigem Stehen bei dieser Temperatur beendet ist. Das Oxim ist nach dem Absaugen und Waschen mit Alkohol sofort rein. Ausbeute 85—90 pCt. Schmp. 151° unter Aufschäumen. Aus viel Alkohol, in welchem es schwer löslich ist, scheidet es sich in langen, weissen Krystallen ab, die alkalische Silber- und Quecksilber-Lösung sowie Fehling'sche Mischung in der Wärme reduciren.

0.2020 g Sbst.: 18.3 ccm N (18°, 750 mm).

$C_6H_9O_6N$. Ber. N 7.33. Gef. N 7.52.

Das Oxim spaltet beim Eindampfen mit Kalihydrat bis zur Trockne wie die Synaldoxime der Zuckerarten Blausäure ab, nachweisbar durch Ueberführung in Berliner Blau.

Demgemäss ist zu erwarten, dass sich das Glucuronoxim nach der Methode von Wohl[3]) zu einem niederen Homologen der Glucuron-

[1]) C. Neuberg, diese Berichte 32, 2395.

[2]) Wohl und Neuberg, diese Berichte 33, 3105.

[3]) A. Wohl, Abbau der Zuckerarten, diese Berichte 24, 995; 26, 730; 32, 3666.

säure, zu einer Tetrosecarbonsäure, abbauen lässt. Diesbezügliche Untersuchungen sind noch nicht zum Abschluss gediehen.

Trägt man 3 g trocknes Glucuronoxim in ein siedendes Gemisch von 15 ccm frisch destillirtem Essigsäureanhydrid und 1 g geschmolzenem Natriumacetat ein, so erfolgt nach kurzer Zeit heftiges Aufwallen der Flüssigkeit. Sobald wieder ruhiges Sieden eintritt, giesst man in 100 ccm Wasser, wodurch sich ein halb festes, halb flüssiges Product abscheidet, aus dem das

tetracetylirte Halbnitril der *d*-Zuckersäure

noch nicht in analysenreinem Zustande erhalten wurde. Die Anwesenheit der gesuchten Verbindung in dem Rohproduct lässt sich leicht durch Verseifung mit Salzsäure darthun, wobei unter gleichzeitiger Abspaltung der Acetylgruppen *d*-Zuckersäure entsteht, nachweisbar durch ihr Doppelhydrazid, $(CH.OH)_4.(CO.NH.NH.C_6H_5)_2$.

$C_{18}H_{22}O_6N_4$. Ber. N 14.36. Gef. N 14.42.

Die im Voraufgehenden erwähnten Verbindungen, die aus krystallisirtem Lacton gewonnen sind, haben für die Isolirung oder den Nachweis der freien Glucuronsäure kaum Wichtigkeit: anders die im Folgenden beschriebenen Derivate.

Im Gegensatz zu den Salzen der Glucuronsäure mit anorganischer Basis, die zum Theil schwer oder garnicht krystallisiren, sind die mit organischen Basen, insbesondere die mit den Alkaloïden durch leichte Darstellbarkeit und theilweise schönes Krystallisationsvermögen ausgezeichnet.

Diese Verbindungen wurden auf zwei Wegen erhalten, entweder durch genaue Neutralisation der freien Glucuronsäure und ihres Lactons in der Hitze mit einer warmen, wässrigen oder alkoholischen Lösung der Base, oder durch Umsetzung des neutralen glucuronsauren Baryums mit der äquivalenten Menge des Alkaloïdsulfats.

Glucuronsaures Cinchonin

krystallisirt bei Verwendung reinen Ausgangsmateriales nach genügender Concentration auf dem Wasserbade schnell als ein Haufwerk schwach gelber Nadeln. Unreine Lösungen verdampft man zum Syrup und zieht diesen mit heissem, gewöhnlichem Alkohol aus; aus der mit Knochenkohle geklärten alkoholischen Lösung scheidet sich beim Einengen und Reiben mit dem Glasstab das Salz sehr bald fast vollständig aus. Zur völligen Reinigung krystallisirt man die Substanz unter Zusatz von Thierkohle noch einmal aus heissem Wasser um, aus dem sie in rein weissen, makroskopischen Nadeln vom Schmp. 204° (langsam erhitzt) anschiesst.

Fixe Alkalien, Baryt und Ammoniak zersetzen das Salz sofort unter Abscheidung von krystallinischem Cinchonin, Säuren zerlegen es langsamer, wie an der Hand der Orcinprobe [1]) beobachtet werden kann.

Die Verbindung ist den üblichen organischen Solventien bis auf Alkohol nicht oder sehr schwer löslich, sie reducirt essigsaures Kupfer in der Siedehitze.

Die specifische Drehung der Substanz ist:

$$[\alpha]_D = +\ 138.6°$$
$$(c = 2.02\ \text{pCt.},\ \alpha = 2°48').$$

0.3308 g Sbst.: 16.5 ccm N (16°, 750 mm).

$C_6H_{10}O_7.C_{19}H_{22}N_2O$. Ber. N 5.71. Gef. N 5.73.

Das Cinchoninsalz krystallisirt so leicht, dass es mit Vortheil zur Isolirung der Glucuronsäure dienen kann.

Glucuronsaures Chinin

entsteht genau wie das Cinchoninsalz und wird wie dieses gereinigt. Aus unreinen Lösungen fällt es bisweilen gelatinös aus; man presst es dann soweit wie möglich ab, löst in heissem Alkohol, entfärbt mit Knochenkohle und concentrirt auf dem Wasserbade.

Das Salz ist der Cinchoninverbindung im Verhalten und in den Eigenschaften sehr ähnlich; es sintert bei 175° und schmilzt bei 180°. Die spec. Drehung ist

$$[\alpha]_D = -\ 80.1°$$
$$(c = 9.36\ \text{pCt.},\ \alpha = 0°45').$$

0.2940 g Sbst.: 14.1 ccm N (17°, 766 mm).

$C_6H_{10}O_7.C_{20}H_{24}N_2O_2$. Ber. N 5.41. Gef. N 5.61.

Glucuronsaures Brucin

erhält man auf ähnliche Weise wie die beiden vorhergehenden Verbindungen. Den Rohsyrup, der durch Verdampfen der wässrigen oder alkoholischen Lösung entsteht, löst man in heissem absolutem Alkohol, filtrirt von einigen flockigen Ausscheidungen, und klärt mittels Knochenkohle. Aus der so gereinigten alkoholischen Lösung krystallisirt das Brucinsalz langsam in sehr feinen Nädelchen aus, schneller auf Zusatz von $^1/_4$ des Flüssigkeitsvolumens an Aether und nach Beseitigung der zuerst ausfallenden Flocken. Schmp. 200°.

0.4004 g Sbst.: 16.1 ccm N (15°, 759 mm).

$C_6H_{10}O_7.C_{23}H_{26}N_2O_4$. Ber. N 4.76. Gef. N 4.70.

Glucuronsaures Strychnin

gleicht ganz dem Brucinsalz und wird wie dieses gewonnen, krystallisirt aber schwerer.

---

[1]) Tollens und Allen, Ann. d. Chem. 260, 305.

Glucuronsäureverbindungen sind nach den Erfahrungen der letzten Zeit in grösserem Maasse, als früher angenommen ist, ein Product des normalen [1]) und pathologischen [2]) thierischen Stoffwechsels, und kommen möglicher Weise auch im Pflanzenreiche [3]) vor. An den Physiologen tritt daher nicht selten die Aufgabe heran, die den Kohlehydraten engverwandte Glucuronsäure von den natürlich vorkommenden, wahren Zuckern zu trennen, resp. neben diesen zu erkennen. Beides bietet keine Schwierigkeit.

Die Trennung des Glucuronsäurelactons von den Zuckerarten,

Rhamnose, Xylose, Arabinose, Glucose, Mannose, Galactose, Lävulose, Sorbose, Maltose und Lactobiose kann in einfacher Weise mittels des leicht zugänglichen Thiosemicarbazids erfolgen, das nur mit dem Glucuron in wässriger Lösung eine schwer lösliche Verbindung liefert, während die leicht löslichen Zucker-Thiosemicarbazone [4]) in geeigneter Weise aus dem Filtrat abgeschieden werden können.

Für die

Trennung der freien Glucuronsäure von den Zuckerarten

ist ihre Ueberführung in das zuvor beschriebene, leicht krystallisirende Cinchoninsalz empfehlenswerth. Man führt diese Trennung folgendermaassen aus. Zu dem verdünnten wässrigen Gemisch von Zucker und Glucuronsäure fügt man in der Siedehitze in sehr kleinen Portionen solange festes Cinchonin, als dieses noch leicht gelöst wird und bis die Reaction der Flüssigkeit gerade alkalisch ist. Nach dem Erkalten scheidet sich ein Ueberschuss des in Wasser sehr schwer löslichen Cinchonins krystallinisch aus; geringe Mengen, die in Lösung geblieben sind, entfernt man durch Ausschüttelung mit nicht zu wenig Essigester oder Chloroform. Nach genügender Concentration krystallisirt das Cinchoninsalz aus, besonders beim häufigen Reiben oder nach Impfung.

Auf diesem Wege ist die Trennung der Glucuronsäure vom Traubenzucker und der *l*-Arabinose durchgeführt worden.

Handelt es sich nur um einen

Nachweis der Glucuronsäure neben den Zuckern,

so lässt sich dieser leicht durch Ueberführung der Glucuronsäure in die von mir früher beschriebene [5]) *p*-Bromphenylhydrazin-Verbindung

[1]) Neuberg und Mayer, Zeitschr. für physiol. Chem. 29, 256.

[2]) P. Mayer, Berl. klin. Wochenschr. 1899 No. 27 und 28; 1900 No. 1; Lawrow, diese Berichte 33, 2344; Hildebrandt, Arch. für exp. Pathol. und Pharmakol. 44, 278.

[3]) Widtsoe und Tollens, diese Berichte 33, 142.

[4]) Ueber die Thiosemicarbazone der Zuckerarten soll demnächst berichtet werden.

[5]) Diese Berichte 32, 2395 und 3384.

erbringen, die durch ihre optischen Eigenschaften charakterisirt ist. Die *p*-Bromphenylosazone der Kohlehydrate entstehen zwar nebenher, können aber auf Grund ihrer Alkohollöslichkeit von der unlöslichen Glucuronsäure-Verbindung leicht getrennt werden.

Eine Mittheilung über Versuche zur Darstellung von Estern, Acetalen und Glucosiden der Glucuronsäure soll Gegenstand einer späteren Publication sein.

551. H. v. Pechmann: Ueber Dicrotonsäure.

(II. Mittheilung über Polymerisationsproducte ungesättigter Säuren.)

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 15. November.)

Vor einiger Zeit habe ich die vorläufige Mittheilung[1]) gemacht, dass Glutaconsäureester durch Natriumalkoholat zu einem dimolekularen Glutaconsäureester polymerisirt werden kann, welcher durch Verseifung in eine dimolekulare Glutaconsäure, die vierbasische »Diglutaconsäure«, wie die Verbindung der Kürze halber bezeichnet werden soll, übergeht[2]). Mittlerweile sind die Ester anderer ungesättigter Säuren einer analogen Behandlung unterworfen worden. Aconitsäureester liefert dabei den Ester der sechsbasischen »Diaconitsäure«, Crotonsäureester den Ester der zweibasischen »Dicrotonsäure«, Zimmtsäureester wird unter den gleichen Bedingungen nicht verändert. Dieser Versuch ist ausgeführt worden in der Hoffnung, eine »Dizimmtsäure« zu erhalten, welche vielleicht zur Aufklärung der Truxillsäuren geführt hätte. Die Auffassung dieser von C. Liebermann entdeckten und untersuchten Verbindungen als Cyclobutanderivate ist so lange anfechtbar, als dieselben nicht zu einem notorischen Tetramethylenderivat abgebaut sind.

Von den obengenannten Verbindungen ist die Untersuchung der Dicrotonsäure zu einem gewissen Abschluss gekommen, nachdem ihre Constitution aufgeklärt worden ist.

Es soll gleich hervorgehoben werden, dass daraus kein Schluss auf die Natur der Diglutaconsäure und der Diaconitsäure gezogen werden kann. Während Dicrotonsäure eine aliphatische ungesättigte

[1]) Diese Berichte 32, 2301.

[2]) Hr. Dr. J. Obermiller hat gefunden, dass man unter anderen Bedingungen eine Verbindung erhält, welche durch Vereinigung von 2 Mol. Glutaconsäureester unter Austritt von Alkohol entsteht.

Säure ist, werden die beiden anderen, genannten Säuren als gesättigte cyclische Verbindungen aufgefasst werden müssen.

Dicrotonsäureester entsteht durch Vereinigung von 2 Mol. Crotonsäureester unter dem Einfluss von alkoholfreiem Natriumalkoholat, und zwar können der Methylester und der Aethylester mit gleichem Erfolg Anwendung finden. Durch Verseifung der Ester erhält man als Hauptproduct die Dicrotonsäure, welche den Gegenstand dieser Mittheilung bildet; daneben entsteht unter Umständen eine isomere Säure, die als Isodicrotonsäure bezeichnet wird, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist.

Von den zahlreichen Möglichkeiten für den Mechanismus der Condensation sind, wie aus den Resultaten der Untersuchung hervorgeht, die Fälle auszuschliessen, welche zu cyclischen Verbindungen führen, und diejenigen, bei welchen die Methyl- oder die Carboxyl-Gruppe unmittelbar betheiligt sind. Es bleiben dann nur Reactionen übrig, welche im Effect darauf hinauskommen, dass 1 Mol. Crotonsäureester, $C_6H_{10}O_2$, an einem der beiden Aethylenkohlenstoffe in Wasserstoff und den Rest $C_6H_9O_2$ dissociirt und die beiden Spaltstücke sich an die Doppelbindung eines anderen Moleküls Crotonsäureester anlagern.

Da sowohl Dissociation als Anlagerung in je zweierlei Weise stattfinden kann, so sind 4 Fälle möglich, welche zu den Estern von folgenden 4 zweibasischen Säuren führen:

COOH	*COOH*	*COOH*	*COOH*
C:CH.CH₃	*C:CH.CH₃*	*CH*	*CH*
⋮	⋮	⋮	⋮
CH.CH₃	CH.CH*H*.CH₃	*C.CH₃*	*C.CH₃*
CH*H* ,	COOH ,	⋮	⋮
COOH		CH.CH₃,	CH.CH*H*.CH₃,
Dicrotonsäure		CH*H*	COOH
		COOH	
I.	II.	III.	IV.

In diesen Formeln sind die Elemente des dissociirten Crotonsäuremoleküls durch cursiven Druck und die neuen Kohlenstoffbindungen durch punktirte Linien gekennzeichnet.

Die Untersuchung der Dicrotonsäure auf ihr Verhalten gegen Oxydationsmittel hat nun Folgendes ergeben. Dicrotonsäure wird in sodaalkalischer Lösung bei niedriger Temperatur durch Permanganat augenblicklich angegriffen, wobei die Kohlenstoffkette offenbar an der Stelle der doppelten Bindung gesprengt wird. Eine Säure von der Formel I sollte dabei Acetaldehyd, resp. Essigsäure und eine α-Ketosäure (Formel a) liefern, welche schliesslich zu Methylbernsteinsäure oxydirt würde. Die Säure II sollte ebenfalls Aldehyd, Essig-

säure und eine α-Ketosäure (b) geben, die schliesslich zu Aethylmalonsäure führen würde. Die Säuren III und IV würden zu Oxalsäure und Ketosäuren (c und d) oxydirt werden, von welchen die Säure c aus III eventl. wieder Methylbernsteinsäure, die Säure d aus IV Aethylmalonsäure geben sollten.

COOH	COOH	CH_3	CH_3
CO	CO	CO	CO
$CH.CH_3$	$CH.CH_2.CH_3$	$CH.CH_3$	$CH.CH_2.CH_3$
CH_2	COOH	CH_2	COOH
COOH		COOH	
(a)	(b)	(c)	(d)

Der Versuch hat gezeigt, dass bei der Oxydation der Dicrotonsäure keine Spur Oxalsäure auftritt, sodass die Formeln III und IV ausgeschlossen sind. Dagegen entstehen Acetaldehyd neben Essigsäure und schliesslich Methylbernsteinsäure, woraus folgt, dass auch die Formel II zu eliminiren ist und für Dicrotonsäure nur die Formel I übrig bleibt, weshalb sie als α-Aethyliden-β-methylglutarsäure anzusprechen ist.

Mit dieser Formel steht ihr Verhalten gegen Brom und Bromwasserstoff in Einklang, ferner die Leichtigkeit, mit der sie — auch bei der Oddo-Manuelli'schen Reaction[1]) — ein Anhydrid liefert, und endlich ihre grosse Aehnlichkeit mit der von Fichter und Eggert[2]) beschriebenen α-Aethylidenglutarsäure.

Verhalten gegen Brom.

Dicrotonsäure addirt 2 Atome Brom, das Dibromid (Formel s. u.) konnte nicht rein erhalten werden, weil es äusserst leicht in Bromwasserstoff und eine bromhaltige, einbasische Lactonsäure zerfällt, deren Natriumsalz beim Erwärmen seiner Lösung in Bromnatrium, Kohlendioxyd und ein Lacton gespalten wird. Da letztere Eigenschaft für β-gebromte Säure charakteristisch ist, so wird die Lactonsäure das Bromatom in β-Stellung zu Carboxyl und ferner einen γ-Lactonring enthalten, wie folgende Formeln veranschaulichen:

COOH	COOH	
$CBr.CHBr.CH_3$	$C—CHBr.CH_3$	$C—CH.CH_3$
$CH.CH_3$	$CH.CH_3$ O	$CH.CH_3$ O
CH_2	CH_2	CH_2
COOH	CO	CO
Dibromid	Bromlactonsäure	Lacton.

[1]) Atti d. R. Acad. d. Lincei [5] 5, II, 264.
[2]) Diese Berichte 31, 1998.

Mit diesen Formeln harmonirt das Verhalten der Verbindungen gegen Permanganat, welches durch das Lacton augenblicklich, durch die Bromlactonsäure erst nach einiger Zeit entfärbt wird.

Das γ-Lacton wird beim Kochen mit Soda oder Barytwasser langsam gelöst und geht dabei unter Wasseraufnahme in eine ungesättigte γ-Oxysäure (Formeln s. u.) über, welche sich in eine γ-Ketosäure umlagert. Letztere entsteht auch schon als Nebenproduct bei der Darstellung des Lactons durch Kochen der obenerwähnten Bromlactonsäure mit Soda.

Folgende Formeln verdeutlichen die geschilderten Vorgänge:

C—CH.CH$_3$	C(OH):CH.CH$_3$	CO.CH$_2$.CH$_3$
CH.CH$_3$—O	CH.CH$_3$	CH.CH$_3$
CH$_2$	CH$_2$	CH$_2$
CO	COOH	COOH
Lacton	γ-Oxysäure	γ-Ketosäure.

Die bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Ketosäure, eine βδ-Dimethyllävulinsäure, ist durch ihr schön krystallisirendes Semicarbazon charakterisirt, welches bei der Destillation unter Verlust von Kohlendioxyd und Ammoniak in ein Pyridazinon[1]) übergeht. Auch zur Identificirung der Lävulinsäure selbst und wahrscheinlich anderer γ-Ketosäuren sind deren Semicarbazone vorzüglich geeignet.

Verhalten gegen Bromwasserstoff.

Von den zwei stellungsisomeren Hydrobromiden, welche durch Addition von Bromwasserstoff an Dicrotonsäure entstehen können, ist nur das β-Bromid (Formeln s. u.) beobachtet worden.

Beim Erwärmen seiner wässrigen Lösung spaltet es mit grosser Leichtigkeit Bromwasserstoff in zweierlei Weise ab. Ein Theil der Verbindung wird dabei zu Dicrotonsäure regenerirt, ein anderer Theil zerfällt in Bromwasserstoff, Kohlendioxyd und eine einbasische, ungesättigte, methylirte Hexensäure, woraus folgt, dass das Bromatom des Hydrobromids die β-Stellung zu einem Carboxyl einnimmt. Die angeführten Verbindungen besitzen folgende Formeln:

COOH	COOH	
C:CH.CH$_3$	CH.CHBr.CH$_3$	CH:CH.CH$_3$
CH.CH$_3$	CH.CH$_3$	CH.CH$_3$
CH$_2$	CH$_2$	CH$_2$
COOH	COOH	COOH
Dicrotonsäure	Hydrobromid	Hexensäure.

[1]) Vergl. Curtius, Journ. für prakt. Chem. 50, 524.

Es liegen Anzeichen vor, dass das Bromatom auch auf die dritte mögliche Weise unter Bildung eines δ-Lactons austreten kann.

Die Richtigkeit der Auffassung der ungesättigten Säure als β-Methyl-γδ-hexensäure wird dadurch bestätigt, dass sie bei der Oxydation Methylbernsteinsäure liefert.

Während die α-Aethylidenglutarsäure nach Fichter und Eggert durch Natriumamalgam zu Aethylglutarsäure reducirt wird, erleidet die Dicrotonsäure durch dieses Reductionsmittel auch bei längerer Einwirkung in der Wärme keine Veränderung. Das Hydrobromid dagegen wird, wenn man durch einen raschen Kohlensäurestrom dafür sorgt, dass die Flüssigkeit nicht alkalische Reaction annimmt, glatt in in die noch unbekannte α-Aethyl-β-Methylglutarsäure, $COOH.CH(C_2H_5).CH(CH_3).CH_2.COOH$, übergeführt. Die von Montemartini[1]) für diese Säure angesprochene flüssige Verbindung, die nicht einmal analysirt wurde, ist höchst wahrscheinlich etwas Anderes. Die von Hrn. Prof. Th. Paul gütigst bestimmte Leitfähigkeitsconstante der Säure, $K = 0.0067$, schliesst sich nach ihrer Grössenordnung an die Constanten anderer substituirter Glutarsäuren[2]) an.

Synthese der βδ-Dimethyllävulinsäure.

Nachdem die geschilderte Untersuchung der Dicrotonsäure zu deren Auffassung als α-Aethyliden-β-methylglutarsäure geführt hatte, sollte zur Controlle entweder die Dicrotonsäure selbst oder eine der angeführten, daraus durch Abbau erhaltenen Verbindungen auf anderem Wege synthetisch dargestellt werden.

Zuerst wurde versucht, aus Natriumäthylacetessigester und β-Brombuttersäureester α-Acetyl-α-äthyl-β-methylglutarsäureester, $\begin{matrix} CH_3CO.C(C_2H_5).COOC_2H_5 \\ CH_3.CH.CH_2.COOC_2H_5 \end{matrix}$, darzustellen, welcher durch »Säurespaltung« α-Aethyl-β-methylglutarsäure liefern musste. Es gelang aber unter keiner der eingehaltenen Bedingungen, die gesuchte Acetylverbindung zu erhalten, weil der β-Brombuttersäureester in der Hauptsache immer in Bromwasserstoff und Crotonsäureester zerfiel.

Dagegen glückte die Synthese der βδ-Dimethyllävulinsäure auf folgendem Wege. Lässt man auf die Natriumverbindung des αα₁-Dimethylacetondicarbonsäureesters Bromessigester einwirken, so erhält man einen Dimethylacetondicarbon-essigsäureäthylester, welcher nach der Verseifung unter Verlust der

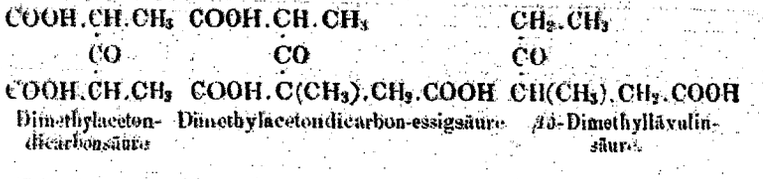
---

[1]) Gazz. chim. 26, II, 289.

[2]) Bethmann, Zeitschr. für phys. Chem. 5, 405. Walden, Zeitschr. für phys. Chem. 8, 488.

zwei von der Acetondicarbonsäure stammenden Carboxylgruppen $\beta\beta$-Dimethyllävulinsäure liefert.

Folgende Formeln veranschaulichen diese Vorgänge:



Dimethylaceton-dicarbonsäure — Dimethylacetondicarbon-essigsäure — $\beta\beta$-Dimethyllävulinsäure.

Die Leitfähigkeit der Dicrotonsäure und ihres Natriumsalzes.

Hr. Prof. Th. Paul hat die Güte gehabt, die Leitfähigkeit dieser beiden Substanzen zu bestimmen, wofür ich ihm vielmals danke. Der für die Säure gefundene Werth, $K = 0.00231$, ist relativ klein, aber noch von der Grössenordnung der Leitfähigkeitsconstanten anderer substituirter Glutarsäuren.

Die für die Leitfähigkeit des Natriumsalzes gefundenen Werthe veranlassen folgende Bemerkungen. Nach Ostwald wird die Basicität einer Säure durch Bestimmung der äquivalenten Leitfähigkeiten ihres Natriumsalzes bei der Verdünnung von 32 L auf 1024 L auf Grund des Erfahrungssatzes ermittelt, dass der Unterschied dieser beiden Grössen für eine n-basische Säure $10\,n$ beträgt. Für zweibasische Säuren sollte dieser Werth daher annähernd 20 sein. Nach den vorliegenden Beobachtungen schwankt er bei gewissen Gruppen von Säuren, namentlich bei manchen zweibasischen Säuren innerhalb relativ weiter Grenzen, und die kleinste Differenz im Betrag von 15 wurde bisher bei Pimelin-, Kork- und Sebacyl-Säure gefunden[1]). Grössere Ausnahmen von dieser Regel sind meines Wissens bisher nicht publicirt worden.

Für das Natriumsalz der Dicrotonsäure hat nun Hr. Prof. Paul den Werth 11.9 festgestellt, wonach die Säure einbasisch wäre.

Da auf Grund der geschilderten Versuche jeder Zweifel an der zweibasischen Natur der Dicrotonsäure ausgeschlossen ist, so bildet der Differenzwerth für die Leitfähigkeit ihres Natriumsalzes eine bemerkenswerthe Ausnahme von der Ostwald'schen Regel.

Es soll daher noch besonders hervorgehoben werden, dass die Säure, deren Molekulargewicht doppelt so gross als das der Crotonsäure ist, sich glatt als zweibasisch titrirt und daher nicht etwa eine einbasische Lactonsäure sein kann. Letzteres ist namentlich auch ausgeschlossen, weil die Verbindung durch Diazomethan glatt in den Dimethylester der Dicrotonsäure übergeführt wird. Ferner liefert

[1]) Bredig, Zeitschr. für physikal. Chem. 13, 222.

sie beim Erhitzen für sich ein Anhydrid. Dieses wird durch Natriumalkoholat in eine Estersäure, durch Anilin in eine Anilsäure verwandelt, welche beide bei der Titration sich wie einbasische Säuren verhalten.

Ueber den Mechanismus der Dicrotonsäurebildung aus Crotonsäure.

Darüber können nur Vermuthungen angestellt werden. Purdie hat gezeigt, dass die Ester gewisser ungesättigter Säuren in Berührung mit einer Auflösung von Natrium in Alkohol die Elemente des Alkohols anlagern, und Purdie und Marshall[1]) haben nach dieser Reaction aus Crotonsäureester β-Aethoxybuttersäureester, $CH_3.CH(OC_2H_5).CH_2.COOC_2H_5$, erhalten. Versuche, diesen Ester mit Crotonsäureester unter Austritt von Alkohol zu Dicrotonsäureester zu verketten, verliefen resultatlos, weshalb es unwahrscheinlich ist, dass der genannte Buttersäureester als Zwischenproduct auftritt. Dagegen ist es möglich, dass bei der Einwirkung von alkoholfreiem Natriumalkoholat auf Crotonsäureester durch Addition zuerst die Natriumverbindung des Aethoxybuttersäureesters, $CH_3.CH(OC_2H_5).CHNa.COOC_2H_5$, entsteht und sich dann an ein zweites Molekül Crotonsäureester anlagert. Diese Reaction wäre das Analogon der Addition z. B. von Natriummalonsäureester an ungesättigte Säuren. Das Additionsproduct könnte dann durch Austausch des Metalls gegen Wasserstoff und unter Abspaltung von Alkohol in Dicrotonsäureester übergehen:

$$\begin{array}{lcll} COOC_2H_5 & & COOC_2H_5 & COOC_2H_5 \\ CHNa.CH(CH_3)(OC_2H_5) & & CH.CH(CH_3)(OC_2H_5) & C:CH.CH_3 \\ CH.CH_3 & \rightarrow & CH.CH_3 & \rightarrow CH.CH_3 \\ CH & & CHNa & CH_2 \\ COOC_2H_5 & & COOC_2H_5 & COOC_2H_5 \end{array}$$

Experimentelles.

Dicrotonsäuredimethylester,
(α-Aethyliden-β-methylglutarsäuredimethylester)
$CH_3OOC.C(:CH.CH_3).CH(CH_3).CH_2.COOCH_3$.

50 g Crotonsäuremethylester werden mit dem 1—2-fachen Volum gut getrockneten Aethers verdünnt und allmählich bei 0—5° zu 26.5 g fein gepulvertem, alkoholfreiem Natriummethylat, welches in ca. 150 g trocknem Aether suspendirt ist, gegossen. Dabei findet keine sicht-

[1]) Journ. Chem. Soc. 59 (1891), 476.

bare Veränderung statt. Die Mischung wird 3—4 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, wobei sie sich schwach gelb färbt und der Geruch des Crotonesters allmählich verschwindet. Dann werden Eisstückchen hineingeworfen, und es wird mit Schwefelsäure durchgeschüttelt, bis die zuerst gelbe Lösung farblos wird und sauer reagirt. Die vom Aether getrennte wässrige Lösung wird noch einmal ausgeäthert. Die ätherischen Lösungen werden mit Sodalösung gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und nach Abdunsten des Lösungsmittels im luftverdünnten Raum fractionirt. Der Vorlauf besteht aus unverändertem Crotonsäureester und β-Methoxybuttersäureester, der nach der Purdie'schen Reaction entstanden ist. Die Hauptmenge geht unter einem Druck von 13—14 mm bei 115—125° über und besteht aus fast reinem Dicrotonester. Den Nachlauf bildet ein bis gegen 200° siedendes, zähflüssiges, gelbes Oel, welches noch untersucht werden soll. Nach zweimaliger Rectification siedet der Ester unter 15 mm Druck bei 120°, unter 20 mm bei 130°. Farbloses Oel von schwachem Geruch. Ausbeute 60—70 pCt. der Theorie. Löslich in den meisten organischen Solventien. Die alkoholische Lösung entfärbt einen Tropfen Permanganat augenblicklich.

$C_{10}H_{16}O_4$. Ber. C 60.0, H 8.0.
Gef. » 59.8, » 7.8.

Mol.-Gew. Ber. 200. Gef. 209 in der Barometerleere bei der Temperatur des Nitrobenzoldampfes, 198 in der Barometerleere bei der Temperatur des Amylbenzoatdampfes.

Dicrotonsäuredimethylester aus Dicrotonsäure und Diazomethan.

Mit der durch das ganze Verhalten der Dicrotonsäure bewiesenen Thatsache, dass sie eine substituirte Glutarsäure, also eine 2-basische Säure ist, steht, wie oben erwähnt, die Leitfähigkeit ihres Natriumsalzes nicht in Einklang. Ein unmittelbarer Beweis für das Vorhandensein von 2 Carboxylgruppen liegt in der Leichtigkeit, mit welcher Dicrotonsäure durch Diazomethan in den Dimethylester verwandelt wird, was nicht möglich wäre, wenn die Verbindung eine andere Constitution hätte.

Aetherisches Diazomethan wirkt bei 0° prompt unter Stickstoffentwickelung ein. Bringt man äquimolekulare Quantitäten zusammen, so erhält man keinen sauren Ester, sondern Dimethylester und unveränderte Säure. 2 Mol.-Gew. Diazomethan lieferten die berechnete Menge Dimethylester, der unter 16 mm Druck bei 122—123° siedete. Bei der Verseifung entsteht wieder Dicrotonsäure.

$C_{10}H_{16}O_4$. Ber. C 60.0, H 8.0.
Gef. » 59.8, » 8.1.

Dicrotonsäurediäthylester.

50 g Crotonsäurediäthylester, vermischt mit dem doppelten Volumen Aether, lässt man bei 0—5° zu einer Suspension von 33 g alkoholfreiem Natriumäthylat in 150 g Aether tropfen, erwärmt 3—4 Stdn. auf dem Wasserbade und verfährt wie bei der Darstellung des Methylesters. Bei der Destillation unter 16 mm Druck geht die Hauptportion bei 135—145° über. Sie besteht aus fast reinem Diäthylester und beträgt 60—70 pCt. der Theorie. Ausserdem erhält man ca. 3 g eines Vorlaufes, der β-Aethoxybuttersäure ist, und ebensoviel eines bis 210° siedenden Nachlaufes. Der Siedepunkt des reinen Esters liegt unter einem Druck von 18 mm bei 137.5°. Farbloses Oel von schwachem esterartigem Geruch. Die alkoholische Lösung entfärbt Permanganat augenblicklich.

$C_{12}H_{20}O_4$. Ber. C 63.2, H 8.8.
Gef. » 62.9, » 8.8.

Dicrotonsäure (α-Aethyliden-β-methylglutarsäure),
$HOOC.C(:CH.CH_3).CH(CH_3).CH_2.COOH$.

Entsteht bei der Verseifung ihrer Ester mit alkoholischem Kali oder Chlorwasserstoff, im letzteren Fall neben Isodicrotonsäure, die demnächst beschrieben werden wird.

Zur Darstellung verseift man am bequemsten mit Salzsäure. 1 Th. Ester (50—100 g) wird mit 3 Th. concentrirter Salzsäure und 5 Th. Wasser unter Rückfluss gekocht, bis eine Probe auf Zusatz von Wasser klar bleibt. 50 g Methylester brauchen zur Verseifung 12 Stunden, 50 g Aethylester brauchen 20 Stunden. Hierauf wird siedend filtrirt. Nach dem Erkalten krystallisiren allmählich gegen 25 g Dicrotonsäure aus, von der man eine weitere kleinere Quantität erhält, wenn man auf 50—100 ccm concentrirt. Aus der Mutterlauge wird die schon erwähnte Isodicrotonsäure gewonnen.

Die rohe Dicrotonsäure wird auf dem Wasserbade getrocknet, in der dreifachen Menge heissen Chloroforms gelöst und mit etwas mehr als der dreifachen Menge Ligroïn versetzt, worauf die Säure allmählich als weisses Krystallpulver ausfällt, welches bei 127—128° schmilzt. Aus heissem Wasser krystallisirt sie in weissen, derben Nadeln, Schmp. 129°. Der Siedepunkt der Säure liegt unter 21 mm Druck bei 210°, wobei sie partiell in Wasser und Anhydrid gespalten wird. Vollkommen findet dieser Zerfall beim Destilliren unter gewöhnlichem Druck (bei 280—300°) statt.

$C_8H_{12}O_4$. Ber. C 55.8, H 7.0.
Gef. » 55.8, » 7.0.

Mol.-Gew. Ber. 172. Gef. 151, 152, 159 durch Gefrierpunktserniedrigung der Lösung mit Eisessig.

Titration mit $^1/_{10}$-Natronlauge. Ber. für 0.3055 g 35.2 ccm. Verbraucht 35.5 ccm.

Affinitätsconstante, von Hrn. Prof. Paul gütigst ermittelt. Messung in reciproken Siemens-Einheiten. K = 0.00281, ist von derselben Grössenordnung wie bei Croton- und Isocroton-Säure[1], und wie bei den gesättigten substituirten Glutarsäuren, dagegen wesentlich kleiner als bei den ungesättigten zweibasischen Säuren der Fettreihe z. B. Itacon- und Glutacon-Säure[2].

Bei der von Hrn. Dr. Dittrich ausgeführten und von Hrn. Prof. Paul controllirten Basicitätsbestimmung der Säure ergab sich als Differenz 11.90 und 11.50, wonach die Säure einbasisch wäre, was mit ihrem sonstigen Verhalten und der Dampfdichte ihres Methylesters nicht im Einklang steht.

Die Säure ist ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem Wasser, Alkohol, Chloroform, Benzol. Unlöslich in Ligroïn. In Soda unter Aufbrausen löslich; wird aus dieser Lösung durch anorganische Säuren, nicht durch Essigsäure, krystallinisch wieder abgeschieden.

Die alkoholische oder sodaalkalische Lösung erfärbt verdünntes Permanganat augenblicklich. Durch Natriumamalgam tritt, selbst in der Wärme, keine Veränderung ein. Phenylhydrazin liefert unter den üblichen Bedingungen kein festes Hydrazid. Beim Erhitzen mit Chlorwasserstoff findet partielle Umlagerung in die isomere Säure statt.

Salze.

Die mit Ammoniak neutralisirte, 10-procentige Lösung der Säure wird nicht gefällt durch Zinksulfat, Kobaltnitrat, Nickelnitrat, nach einiger Zeit durch Chlorbaryum, sofort durch Sublimat, Silbernitrat, Bleinitrat, Kupfersulfat.

Charakteristisch ist das *Baryumsalz*, welches man beim Erwärmen der verdünnten Lösung der Säure mit Baryumcarbonat und Concentration des Filtrats in Form glänzender Schuppen erhält, die auch in heissem Wasser nicht leicht löslich sind. Bei 160° entweicht 1 Mol. Krystallwasser.

$C_5H_{10}O_4Ba + H_2O$. Ber. H_2O 5.5. Gef. H_2O 5.2.

$C_5H_{10}O_4Ba$. Ber. Ba 42.2. Gef. Ba 42.3, 42.4.

Saure Salze konnten nicht erhalten werden. Neutralisirt man z. B. einen Theil Säure mit Ammoniak und löst darin unter Erwärmen einen zweiten Theil auf, so krystallisirt nach einiger Zeit nicht primäres Ammoniumsalz, sondern freie Säure aus. Dagegen gelang die Herstellung eines sauren Esters (s. u.)

[1] Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chemie 3, 241.

[2] Walden, Zeitschr. f. phys. Chemie 8, 485.

Dicrotonsäureanhydrid, $CH(CH_3)<\begin{matrix}CH_2.CO\\C(:CH.CH_3).CO\end{matrix}>O$.

Die Neigung der Dicrotonsäure zum Uebergang in ihr Anhydrid ist ebenso gross wie bei anderen mehrfach substituirten Glutarsäuren. Das Anhydrid entsteht beim Erhitzen der Säure für sich, beim Erwärmen derselben mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid und ebenso leicht beim Schütteln ihrer sodaalkalischen Lösung mit Essigsäureanhydrid. Zur Darstellung wird die Säure mit der $1^1/_2$-fachen Menge Acetylchlorid 2 Stdn. lang bis zum Nachlassen der Chlorwasserstoffentwickelung erwärmt. Nach dem Abtreiben des überschüssigen Chlorids geht bei 16 mm zwischen 150 und 180° ein farbloses Liquidum über, welches allmählich zu einem öldurchtränkten Krystallkuchen erstarrt. Durch Absaugen und Abpressen erhält man reines Dicrotonsäureanhydrid, während das Oel aus dem Anhydrid der Isodicrotonsäure besteht. Zur Analyse aus Chloroform und Ligroïn umkrystallisirt. Weisse Nadeln, Schmp. 38—39°. Siedet unter Luftdruck gegen 300°, unter 16 mm Druck bei 173°.

$C_8H_{10}O_3$. Ber. C 62.3, H 6.5.
Gef. » 61.9, » 6.4.

Zerfliesslich in den meisten Lösungsmitteln, unlöslich in Ligroïn. Schmilzt unter warmem Wasser zu einem durchsichtigen Oel, das mit Wasserdämpfen flüchtig ist und erst nach einiger Zeit in Lösung geht. Auch gegen warme Sodalösung und Alkohol ziemlich beständig.

Dicrotonäthylestersäure,
$COOH.C(:CH.CH_3).CH(CH_3).CH_2.COOC_2H_5$.

Die zweibasische, unsymmetrische Dicrotonsäure kann natürlich zwei verschiedene, saure Ester liefern. Im Anschluss an die Darlegungen von Anschütz[1]) über die Constitution der primären Ester unsymmetrischer Dicarbonsäuren, welche sich an das V. Meyer'sche Estergesetz anlehnen, wird einstweilen obige Formel bevorzugt.

Zur Darstellung des Esters verfährt man folgendermaassen. In die Lösung von 10 g Dicrotonsäureanhydrid in 10 g Alkohol wurde eine aus 1.5 g Natrium hergestellte Auflösung von Natriumäthylat gegossen, worauf unter vorübergehender Gelbfärbung ein Niederschlag entstand, der rasch wieder in Lösung ging. Nun wurde der Alkohol abdestillirt, mit Wasser und etwas Soda versetzt, mit Aether zur Entfernung nichtsaurer Producte erschöpft, und endlich das beim Ansäuern ausfallende Oel in Aether aufgenommen. Dieser hinterliess ein zähflüssiges Oel von constantem Siedepunkt; er liegt unter 16 mm Druck bei 174°, unter 34 mm bei 186°, unter 44 mm bei 192°. Ausbeute

[1]) Diese Berichte 30, 2652.

9 g. Unlöslich in Wasser, löslich in den meisten übrigen Solventien. Löslich in Soda. Zeigt das Verhalten einer einbasischen Säure.

Durch Verseifung mit heisser Natronlauge entsteht Dicrotonsäure, mit kochender Salzsäure neben dieser die isomere Säure.

$C_{10}H_{16}O_4$. Ber. C 60.0, H 8.0.
Gef. » 59.5, 59.7, » 8.0, 8.0.

Titration. Ber. für 0.5407 g 27.0 ccm $^1/_{10}$-Natronlauge. Verbraucht: 26.7 ccm.

α-Aethyliden-β-Methylglutaranilsäure,

$HOOC.C(:CH.CH_3).CH(CH_3).CH_2.CO.NH.C_6H_5$.

Ueberträgt man die Anschauung über die Constitution der beschriebenen Dicrotonäthylestersäure auf diese in analoger Weise entstandene Anilsäure, so muss derselben von den zwei möglichen Formeln die obige zuerkannt werden.

Zur Darstellung lässt man äquimolekulare Mengen Dicrotonsäureanhydrid und Anilin für sich oder in ätherischer Lösung in der Kälte (12 Stunden) oder in der Wärme (1 Stunde) auf einander einwirken. Dann behandelt man mit verdünnter Salzsäure und krystallisirt aus verdünntem Alkohol um. Farblose, glänzende Prismen oder Tafeln, Schmp. 178—179°. Sehr schwer löslich in heissem Wasser, schwer in Aether, Benzol u. s. w., leicht in warmem Alkohol, Aceton, Eisessig. Giebt die Tafel'sche Reaction. Löslich in Soda- und aus dieser Lösung schon durch Essigsäure wieder fällbar.

$C_{14}H_{17}O_3N$. Ber. C 68.0, H 6.9, N 5.7.
Gef. » 67.7, » 7.0, » 6.0.

Titration. Ber. 6.0 ccm $^1/_{10}$-Natronlauge für 0.1479 g. Verbraucht 6.4 ccm.

Oxydation der Dicrotonsäure zu Methylbernsteinsäure.

Als α-Aethyliden-β-methylglutarsäure sollte Dicrotonsäure bei der Oxydation mit Permanganat — wie in der Einleitung ausführlich discutirt ist — eine α-Ketosäure liefern, welche schliesslich in Methylbernsteinsäure übergeht.

In der That konnte aus der Oxydationsflüssigkeit mit Phenylhydrazin ein Hydrazon erhalten werden. Es stellte sich aber heraus, dass dieses kein einfacher Abkömmling der erwarteten Ketosäure ist, sondern unter Mitwirkung von 2 Mol. Phenylhydrazin entstanden ist, und zwar wahrscheinlich auf Grund einer Nebenreaction. Der Körper ist deshalb nicht eingehender untersucht worden. Das Hauptproduct der Oxydation ist aber in der That Methylbernsteinsäure.

In eine Auflösung von 4 g Dicrotonsäure in 80—100 ccm Wasser, welche mit Soda neutralisirt war, tropfte unter Umrühren 4-procentige Permanganatlösung, während die Temperatur anfangs 5° und gegen

Ende der Operation 20—25° betrug. Die Flüssigkeit roch nach Acetaldehyd. Als die rothe Farbe 15—20 Minuten stehen blieb, waren ca. 180 ccm Oxydationsmittel verbraucht worden, d. i. so viel als zur Oxydation der Dicrotonsäure zu Aldehyd und Methylbernsteinsäure berechnet ist. Nun wurde mit Alkohol entfärbt, aufgekocht, filtrirt und auf etwa 50 ccm eingedampft. Angesäuert und zehnmal mit Aether extrahirt, hinterliess dieser 2 g eines Syrups, aus welchem am nächsten Tag 1 g Methylbernsteinsäure auskrystallisirt war. Diese erhält man am schnellsten rein, wenn man sie aus concentrirter ätherischer Lösung durch Ligroïn ausfällt. Die Säure schmolz bei 112°, ebenso eine Mischung mit notorischer Methylbernsteinsäure. Unsere Säure besass alle Eigenschaften der Letzteren.

Wie später gefunden wurde, erhält man Methylbernsteinsäure viel rascher und glatter durch 2—3-maliges Eindampfen der Dicrotonsäure mit Salpetersäure.

$C_5H_8O_4$. Ber. C 45.4, H 6.1.
Gef. » 45.5, » 6.3.

Titration: Ber. 24.4 ccm $^1/_{10}$-Natronlauge für 0.1610 g. Gef. 23.8 ccm.

β-Methyl-γ-Aethyl-δ-brombutyrolacton-γ-carbonsäure,



Dicrotonsäure nimmt schnell 2 Atome Brom auf. Das zunächst entstehende Dibromid zerfällt so leicht in Bromwasserstoff und obige Bromlactonsäure, dass eine zur Analyse ausreichende Menge nicht gewonnen werden konnte. Nachdem sich herausgestellt hatte, dass das Arbeiten in Chloroform oder Schwefelkohlenstoff nur Unbequemlichkeiten bietet, wurden 5 g Dicrotonsäure in 150 ccm Wasser suspendirt und dazu unter Kühlung allmählich 4.7 g Brom gegeben, welches sofort gebunden wurde. Nachdem das Reactionsproduct auf 10—15 ccm eingedampft worden war, krystallisirten über Nacht 2—3 g Lactonsäure aus. Aus wenig Chloroform und Ligroïn erhält man kleine, farblose Prismen, die bei 140° schmelzen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform.

$C_9H_{11}O_4Br$. Ber. C 38.3, H 4.4, Br 31.9.
Gef. » 38.1, » 4.4, » 32.2.

Titration. Ber. für 0.1633 g 6.6 ccm $^1/_{10}$-Natronlauge. Verbraucht: 6.5 ccm.

Die Säure wird von kalter Soda unter Aufbrausen aufgenommen. Diese Lösung entfärbt Permanganat nicht. Beim Erwärmen der Lösung wird Bromwasserstoff herausgenommen unter Bildung des sogleich zu

beschreibenden ungesättigten Lactons, und nun wird Permanganat entfärbt. Diese Reactionen lassen sich quantitativ verfolgen. Während die Verbindung in der Kälte zur Neutralisation 1 Mol.-Gew. Alkali braucht, sind in kochender Lösung 3 Mol.-Gew. nöthig; durch Titration mit Rhodanammonium lässt sich dann 1 Mol.-Gew. Brommetall nachweisen.

β-Methyl-γ-Aethylidenbutyrolacton,

$$CH_3.CH:C.CH(CH_3).CH_2.CO$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad O$$

Erwärmt man die sodaalkalische Lösung der Bromlactonsäure, so tritt sogleich der charakteristische Geruch des Lactons auf; ausserdem enthält die Lösung Dimethyllävulinsäure.

Zur Darstellung des Lactons geht man nicht von reiner Bromlactonsäure, sondern von dem unmittelbaren Reactionsproduct aus Dicrotonsäure und Brom aus. 40 g Dicrotonsäure werden in 160 ccm Wasser suspendirt und unter Kühlung allmählich mit 37.6 g Brom versetzt. Nachdem das Brom verschwunden ist, was in Gegenwart von wenig Wasser erst nach einiger Zeit stattfindet, wird mit Krystallsoda stark alkalisch gemacht, erhitzt und das Lacton mit Wasserdampf abgetrieben. Die Ausbeute an Lacton wird wahrscheinlich grösser, wenn diese Operation in kleineren Portionen vorgenommen wird; auch ist sie abhängig von der Quantität der angewandten Soda, doch sind hierüber keine systematischen Versuche angestellt worden. Die Ausbeute an Lacton schwankte zwischen 12 und 40 pCt. von der verarbeiteten Dicrotonsäure; der nicht in Lacton verwandelte Theil der Letzteren wird als Dimethyllävulinsäure gewonnen. Das Lacton wird dem Destillat nach Zusatz von Ammoniumsulfat durch Aether entzogen. Es destillirt unter Luftdruck zwischen 240° und 247° (1. Analyse). Das rectificirte Product siedete bei 247°; unter 26 mm Druck siedete es bei 127° (2. Analyse).

$C_7H_{10}O_2$. Ber. C 66.7, H 7.9.
Gef. » 66.1, 66.3, » 7.7, 7.7.

Farbloses Oel von charakteristischem, süsslichem Geruch. In Wasser etwas löslich und daraus durch anorganische Salzlösungen, auch durch Pottasche, wieder abzuscheiden. In der Kälte selbst gegen Natronlauge oder Barytwasser beständig, wird es in der Wärme allmählich gelöst unter Bildung von Salzen der Dimethyllävulinsäure. In Wasser oder in Alkohol entfärbt das Lacton Permanganat augenblicklich.

βδ-Dimethyllävulinsäure,

$$CH_3.CH_2.CO.CH(CH_3).CH_2.COOH.$$

Entsteht aus dem Lacton durch heisse Alkalien. Zur Darstellung wurde Letzteres mit der 50-fachen Menge Barytwasser gekocht, bis nach ca. 2 Stunden der Geruch nach Lacton verschwunden war. Dann

wurde mit Kohlensäure gefällt, das Filtrat stark concentrirt und nach dem Ansäuren mit Salzsäure ausgeäthert. Die mit Natriumsulfat getrocknete Lösung hinterliess die Säure als Oel in quantitativer Ausbeute.

Zweckmäfsig ist es, die Rückstände von der Lactonbereitung auf die Lävulinsäure zu verarbeiten. Dazu werden dieselben eingedampft, angesäuert und ausgeäthert.

Die ein dickliches Oel bildende Rohsäure wurde bei 20—21 mm Druck destillirt und ging zwischen 147—154° über. Die rectificirte Säure siedet unter 20—21 mm Druck bei 153—154°.

$C_7H_{12}O_3$. Ber. C 58.3, H 8.3.
Gef. » 57.6, » 8.5.

Dickflüssiges, bei —16° nicht erstarrendes Oel. Schwer löslich in Wasser. Aus der Alkalisalzlösung fällt feste Pottasche das Kaliumsalz als farbloses Oel. Das Baryumsalz ist ein Firniss. Permanganat wirkt auf die sodaalkalische Lösung nicht ein und greift auch in der Wärme nur äusserst langsam an. Beim Eindampfen mit Salpetersäure wird die Säure schnell zu direct auskrystallisirender Methylbernsteinsäure oxydirt. Das Phenylhydrazon ist ein dickes Oel. Charakteristisch ist das

Semicarbazon der βδ-Dimethyllävulinsäure,

$CH_3.CH_2.\underset{\cdot\cdot}{C}.CH(CH_3).CH_2.COOH$
$N.NH.CO.NH_2$

Die Säure wird mit Sodalösung genau neutralisirt und mit der concentrirten Lösung von etwas mehr als der äquivalenten Menge salzsaurem Semicarbazid versetzt. Nach einigen Augenblicken fällt ein rasch erstarrendes Oel aus, welches aus heissem Wasser, eventuell unter Zusatz von Thierkohle, umkrystallisirt wird. Schweres, weisses, prismatisches Krystallpulver. Schmp. 152°.

$C_8H_{15}O_3N_3$. Ber. C 47.8, H 7.5, N 20.9.
Gef. » 47.9, » 7.7, » 21.1.

Löslich in heissem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol. Löslich in Soda, daraus durch Essigsäure fällbar; löslich in anorganischen Säuren. Für sich erhitzt, liefert das Semicarbazon ein allmählich erstarrendes Destillat, das in Wasser sehr leicht löslich und wahrscheinlich ein homologes Pyridazinon (vgl. die analoge Verbindung aus Lävulinsäure) ist.

Semicarbazon der Lävulinsäure,

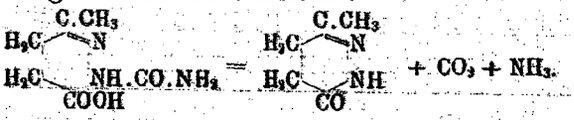
$CH_3.\underset{\cdot\cdot}{C}.CH_2.CH_2.COOH$
$N.NH.CO.NH_2$

Semicarbazid scheint ein sehr zweckmässiges Reagens zur Identificirung der an sich schwer zu erkennenden γ-Ketosäuren zu sein, wegen der guten Eigenschaften ihrer Semicarbazone. Das Lävulin-

säure-semicarbazon[1]) entsteht beim Vermischen der Lösungen von lävulinsaurem Natrium und salzsaurem Semicarbazid als weisser krystallinischer Niederschlag, der aus heissem Wasser in farblosen, spröden Prismen krystallisirt. Schmp. 183—184°.

$C_6H_{11}O_3N_3$ Ber. C 41.6, H 6.3, N 24.3.
Gef. » 41.5, 41.8, » 6.9, 6.6, » 24.5, 24.4.

Löslich in Soda und anorganischen Säuren, unlöslich in Essigsäure. Bei der trocknen Destillation, die unter beliebigem Druck vorgenommen werden kann, zerfällt das Semicarbazon in Kohlendioxyd, Ammoniak und 3-Methylpyridazinon, ein farbloses, rasch zu durchsichtigen Nadeln erstarrendes Oel.



Die neue Verbindung ist identisch mit dem von Curtius[2]) aus Lävulinsäurehydrazid erhaltenen und unter jenem Namen beschriebenen Körper. Krystallisirt aus wenig Wasser in glänzenden, spröden Nadeln, aus Benzol oder Chloroform, eventuell auf Zusatz von etwas Ligroïn, in glasglänzenden Tafeln, die an der Luft oder im Exsiccator porzellanartig werden. Schmp. 83—84°. Destillirt unzersetzt. Aeusserst leicht löslich in Wasser und daraus durch Pottasche fällbar. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird Hydrazinsulfat abgeschieden.

$C_5H_8N_2O$. Ber. C 53.6, H 7.1, N 25.0.
Gef. » 53.5, » 7.2, » 25.2.

Synthese der βδ-Dimethyllävulinsäure aus Acetondicarbonsäure.

$\alpha\alpha_1$-Dimethylacetondicarbonessigsäuretriäthylester,
$C_2H_5OOC.CH(CH_3).CO.C(CH_3).COOC_2H_5$
$CH_2.COOC_2H_5$

11.5 g sym. Dimethylacetondicarbonsäureester wurden mit dem doppelten Volum Alkohol, der Auflösung von 1.15 g Natrium in Alkohol und zuletzt mit 8.4 g Bromessigester versetzt. Nach ½-stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction erwärmt. Der nach dem Abdestilliren des Alkohols mit Wasser versetzte Rückstand gab an Aether 17 g Oel ab, welches bei 20 mm rectificirt wurde. ⅔ des Ganzen siedeten bei 160—202°, woraus schliesslich 3 g des unter 16 mm bei 191.5° siedenden Triäthylesters gewonnen wurden. Sehr dickflüssiges, nicht erstarrendes Oel von schwachem Geruch.

$C_{15}H_{24}O_7$. Ber. C 57.0, H 7.6.
Gef. » 56.6, » 7.6.

[1]) Vgl. Blaise, Bull. soc. chim. [3] 21, 649.
[2]) Journ. für prakt. Chem. 50, 524.

Semicarbazon der βδ-Dimethyllävulinsäure.

3 g des vorstehend beschriebenen Esters wurden mit 20 ccm verdünnter Schwefelsäure ca. 33 Stunden gekocht, bis die Kohlensäureentwickelung beendet war. Dann wurde sodaalkalisch gemacht, zur Entfernung nicht saurer Producte ausgeäthert, dann angesäuert und wieder mit Aether erschöpft. Dieser hinterliess 1.2 g Oel, welches ohne weiteres in 1.5 g Soda aufgenommen und mit 1 g salzsaurem Semicarbazid und wenigen Tropfen Essigsäure versetzt wurde. Der entstehende Niederschlag wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt. Farblose Nadeln, Schmp. 152—153°. Somit identisch mit obigem Semicarbazon (S. 3337).

$C_8H_{15}O_3N_3$. Ber. C 47.8, H 7.5, N 20.9.
Gef. » 47.8, » 7.5, » 20.9.

α-Bromäthyl-β-methylglutarsäure,
$HOOC.CH(CHBr.CH_3).CH(CH_3).CH_2.COOH.$

Entsteht durch Addition von Bromwasserstoff an Dicrotonsäure. Wässriger Bromwasserstoff ist ohne Einwirkung; langsam, aber vollkommen findet die Anlagerung in Eisessiglösung statt.

20 g gepulverte Dicrotonsäure werden in einer Stöpselflasche mit 120 ccm bei 0° mit Bromwasserstoff gesättigtem Eisessig übergossen und bei gewöhnlicher Temperatur 6 Tage lang sich selbst überlassen. Allmählich geht die Säure in Lösung und am dritten Tag beginnt die Ausscheidung farbloser Nadeln. Am siebenten Tag wird alles in eine Schale gegossen und so lange ein kräftiger Luftstrom darauf geblasen, bis — nach ca. 30 Stunden — ein dicker Krystallbrei übrig bleibt. Abgesaugt und auf Thon getrocknet, beträgt die Rohausbeute mindestens 25 g Hydrobromid. Als dasselbe mehrmals umkrystallisirt wurde, zeigte sich, dass der Bromgehalt immer mehr abnahm, wie aus folgenden Analysen hervorgeht.

$C_8H_{13}O_4Br$. Ber. C 37.9, H 5.1, Br 31.6.
Gef. » 38.1, » 5.3, » 30.9, 30.8, 30.6, 30.1, 29.6.

Die 1. Brombestimmung wurde mit Rohproduct, die 2. nach einmaligem, die 3. nach zweimaligem und die übrigen nach mehrmaligem Umkrystallisiren vorgenommen. Auch der Schmelzpunkt der Säure variirte innerhalb 20 Graden, als höchster wurde mehrmals 136° gefunden.

Nadelige Drusen aus warmem Wasser, farblose an der Gefässwand haftende Warzen aus Chloroform-Ligroïn. Leicht löslich in heissem Wasser, nicht ohne theilweise Zersetzung; leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform. Das Bromatom haftet sehr locker und tritt als Bromwasserstoff aus beim Aufbewahren, ferner in wässriger Lösung, am schnellsten in alkalischen Lösungen. Beim Kochen mit Wasser tritt ein buttersäureähnlicher Geruch auf, hervorgerufen durch

Entstehung von β-Methyl-γδ-hexensäure. Destillirt man das Hydrobromid für sich, so wird in dreierlei Weise Bromwasserstoff abgespalten: es entstehen die Hexensäure, kenntlich an ihrem Geruch, Spuren eines nicht untersuchten Lactons und als Hauptproduct wieder Dicrotonsäure, resp. deren Anhydrid. Diese so erhaltene Säure schmolz bei 129—130° und war bromfrei.

$C_8H_{14}O_4$. Ber. C 55.8, H 7.0.
Gef. » 55.8, » 7.2.

β-Methyl-γδ-hexensäure, $CH_3.CH:CH.CH(CH_3).CH_2.COOH$.

Die Bildung dieser Säure wurde beobachtet beim Erhitzen von Dicrotonsäure mit Wasser im Rohr auf 170—180°, ferner aus dem eben beschriebenen Hydrobromid beim Erhitzen für sich und beim Kochen mit Wasser oder Alkalien.

Zur Darstellung übergiesst man das rohe Hydrobromid in einem Kolben mit der 40-fachen Menge Wasser und destillirt ab, so lange das Uebergehende sauer reagirt. Das Destillat, auf welchem einige Oeltropfen schwimmen, wird mit Ammoniumsulfat gesättigt und mit Aether erschöpft, der je nachdem 40—70 pCt. vom angewandten Ausgangsmaterial an ungesättigter Säure hinterlässt. Die Säure geht vollkommen bei 209—210° über. Farblose, schweissartig riechende, nicht erstarrende Flüssigkeit. Schwer löslich in Wasser.

Bei der Oxydation durch alkalisches Permanganat erhält man Methylbernsteinsäure.

$C_7H_{12}O_2$. Ber. C 65.6, H 9.5.
Gef. » 64.9, » 9.5.

Titration. Berechnet zur Neutralisation 14.3 ccm $^1/_{10}$-Natronlauge. Verbraucht wurden: 14.0 ccm.

β-Methyl-γδ-dibromhexansäure,

$CH_3.CHBr.CHBr.CH(CH_3).CH_2.COOH$.

Die Methylhexensäure addirt Brom selbst bei −15° augenblicklich, aber auch bei dieser niedrigen Temperatur lässt sich eine erhebliche Bromwasserstoffabspaltung nicht verhüten.

Es wurde in Chloroformlösung gearbeitet und das nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibende Reactionsproduct auf Thon gestrichen und mehrmals aus Chloroform-Ligroïn umkrystallisirt. Die Ausbeute war minimal und reichte gerade zur Analyse. Rhombische Täfelchen. Schmp. 135—136°. Unlöslich in Wasser.

$C_7H_{12}O_2Br_2$. Ber. Br 55.6. Gef. Br 55.8.

α-Aethyl-β-methylglutarsäure,

$HOOC.CH(C_2H_5).CH(CH_3).CH_2.COOH$.

Während es nicht gelingt, mittels Natriumamalgam unmittelbar Wasserstoff an Dicrotonsäure anzulagern, kann dies leicht erreicht werden auf dem Umweg über das Hydrobromid; nur darf bei der

Reduction die Flüssigkeit nicht alkalisch werden, weil in diesem Fall die Nebenreactionen zu sehr überhand nehmen.

5 g Hydrobromid wurden mit 50 g Wasser übergossen und Natriumbicarbonat bis zur Lösung der Säure hinzugefügt. Dann wurden bei 5—10° unter Einleiten von Kohlensäure allmählig 100 g 4-procentiges Natriumamalgam eingetragen. Nach 1—2 Tagen war keine bromhaltige, organische Substanz mehr vorhanden. Nun wurde mit Chlorwasserstoff angesäuert, auf dem Wasserbad eingedampft, bis der Geruch nach Methylhexensäure, die als Nebenproduct entsteht, verschwunden ist, und dann mit Aether erschöpft. Dieser hinterliess 2.5 g Syrup, welcher nach 24 Stunden im Eisschrank erstarrt war. Auf Thon gestrichen und mehrmals aus möglichst wenig heissem Wasser umkrystallisirt, bildete die Säure farblose Prismen, Schmp. 100—101°. Leicht löslich in Wasser und Aether. Entfärbt sodaalkalisches Permanganat nicht. K = 0.0067.

$C_8H_{14}O_4$. Ber. C 55.2, H 8.1.
Gef. » 55.0, » 8.2.

Hr. E. von Krafft hat mich bei vorstehender Arbeit in vorzüglichster Weise unterstützt, wofür ich ihm auch hier vielmals danke.

Berichtigungen.

Jahrgang 33, Heft 15, S. 2791, Z. 9 v. o. lies: »anorganischen« statt »organischen«.

» 33, Heft 15, S. 2832, Z. 11 v. o. lies: »nicht hydrolysirtem Portlandcement« statt »nicht hydrolysirtem Calciumoxyd«.

» 33, Heft 15, S. 2866, Z. 6 v. u. schalte ein:
$C_{37}H_{36}O_2N_2$. Ber. C 78.96, H 6.40, N 6.84.
Gef. » 79.03, » 6.30, » 6.75.

» 33, Heft 15, S. 2874, Z. 5 v. o., Z. 18 u. 20 v. u. lies: »C_{11}...« statt »C_{10}...«.

» 33, Heft 15: In den Abhandlungen von Ferd. Tiemann: »Ueber die beiden Campholytsäuren und die Lauronolsäure«, S. 2935, ferner: »Die Constitution der β-Campher nitrilsäure«, S. 2960, ist statt »Aminolauronolsäure« jedes Mal zu lesen: »Aminodihydrolauronolsäure«.

Buchdruckerei A. W. Schade, Berlin N., Schulzendorferstr. 26.

Sitzung vom 26. November 1900.

Vorsitzender: Hr. C. Liebermann, Vice-Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Schriftführer verliest den unten abgedruckten Auszug aus dem Protocoll der Vorstandssitzung vom 20. November.

Als ausserordentliche Mitglieder sind aufgenommen die HHrn.:

Hutton, R. S., Manchester;
Wozniki, St. v., Berlin;
Hinrichs, G., } Karlsruhe i. B.;
Ottmann, A., }
Wohlgemuth, L. M., Cöthen;
Schaefer, K., Würzburg;
Wallach, J. J., } Mülhausen;
Zschocke, C. R., }
Lewin, W., Berlin;
Bloch, Dr. M., Rodalben;
Sanctis, Dr. G. de, Rom.

Als ausserordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen die HHrn.:

Thölke, Fritz, Gronerstr. 24,
Rumpf, Karl, Schildweg 24,
Kirsche, Paul, Bühlstr. 6,
Thatcherl, C. J., Unt. Karspule 14,
Huismann, J., Prinzenstr. 13,
Krüger, Ernst, Schieferweg 16 b,
Bullerdieck, A., Bühlstr. 19,
Locatelli, Ugo K., Geismarstr. 1,
Phillip, P. P., Bürgerstr. 27,
Speransky, Nicolaus, Reinh. Chaussee 24,
Mittelstenscheid, Erich, Reinh. Chaussee 1,
Sanders, N. A. M., Chem. Lab.,
Fresenius, Bürgerstr. 60,
Vollenhoven, H. van Beeck, Nicolausbergweg 41,

} Göttingen (durch O. Wallach und W. Manchot);

Franke, Ulrich, Walkemühlenweg 33,
Schmaedel, Wolfgang von, Burgstr. 21,
} Göttingen (durch O. Wallach und A. Kötz);

Richardson, E. G., M. A., B. Sc., Ilford, Essex, 63 Landsdowne Road (durch J. Hewitt und F. Pope);

Koelichen, Dr. Karl, Clausthal, chem. Lab. d. Bergacademie (durch F. W. Küster und C. Schaum);

Leskiewicz, St., Bern, Freie Str. 15 a (durch St. v. Kostanecki und J. Tambor);

Nierop, Dr. A. S. van, Delft, chem. Lab. d. Polyt. Schule,
Horst, A. ter, Amsterdam, 43 v. Breestr.,
} (durch L. Aronstein und S. Hoogewerff);

Werner, Paul, München, org. Lab. d. Techn. Hochschule,
Simon, E., Basel, Zürcherstr. 13,
} (durch G. Schultz und G. Rohde);

Siedler, Dr. Paul, Director der chem. Fabrik Riedel, Berlin N., Gerichtstr. 12—13 (durch H. Thoms und P. Jacobson);

Jamy, A., von der Tannstr. 25,
Bosch, W., Arcisstr. 1,
Heidepriem, W., Arcisstr. 1,
} München (durch K. A. Hofmann und J. Sand);

Fels, Bruno, Charlottenburg, Fasanenstr. 28 (durch O. Ruff und M. Rohmer);

Giemsa, Hamburg, Inst. f. Schiffs- und Tropen-Hygiene (durch H. Thierfelder und E. Wörner);

Müller, Hans, Berlin W., Tauentzienstr. 10 (durch C. Harries und R. Gley);

Hahnenkamp, Wilhelm,
Rüdiger, Max,
Hütz, Rudolf,
Roppert, Eduard,
Mettler, Karl,
Bühner, Adolf,
Albrecht, Walter,
Balbover, Hans,
} München, Arcisstr. 1 (durch W. Koenigs und J. Thiele);

Heynsius, Daniel, Kaiser Wilhelmstr. 13,
Trappe, Paul, Lutherstr. 59,
Müller, Fritz, Lutherstr. 10 a,
Rössler, Fritz, Thalstr. 3,
Lorentz, Guido, Zeisspl. 12,
} Jena (durch P. Duden und P. Rabe);

Bibergeil, Arthur, Potsdamerstr. 63,
Goldmann, Max, Luisenstr. 60,
Staechlin, Linienstr. 113,
Gollnitz, Friedrich, Markgrafenstr. 22,
Scheda, Dr. Kurt, Elsasserstr. 54,
Herrmann, Ludwig, Johannisstr. 4,
} Berlin (durch C. Harries und O. Diels);

Niwa, Dr. T., Charlottenburg, Schlüterstr. 9a,
Meusser, Adolf, Charlottenburg, Leibnizstr. 90,
} (durch W. Will und F. Mylius);

Marckwald, Dr. Eduard, Berlin W., Maassenstr. 11 (durch A. Rosenheim und R. J. Meyer).

Der Vorsitzende begrüsst alsdann das der Sitzung beiwohnende auswärtige Mitglied, Hrn. Prof. Dr. F. W. Semmler aus Greifswald.

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

207. Deutsches Handels-Archiv. Zeitschrift für Handel und Gewerbe. Herausgegeben im Reichsamt des Innern. 1900. Januar—October. Berlin (von C. A. Martius).

773. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Herausgegeben von F. B. Ahrens. V. Band. 7—10 Heft: August Harpf: Flüssiges Schwefeldioxyd. Darstellung, Eigenschaften und Versendung desselben. Stuttgart 1900.

1016. Graebe, C. Guide pratique pour l'analyse quantitative. 2me édition. Genève 1901.

1017. Ahrens, F. B. Anleitung zur chemisch-technischen Analyse. Stuttgart 1901.

1018. Krafft, F. Kurzes Lehrbuch der Chemie. Organische Chemie. 3. Aufl. Leipzig, Wien 1901.

Der Vorsitzende: C. Liebermann. Der Schriftführer: A. Pinner.

Auszug aus dem
Protocoll der Vorstands-Sitzung
vom 20. November 1900.

Anwesend die HHrn. Vorstandsmitglieder: C. Liebermann, E. Buchner, Th. Diehl, S. Gabriel, C. A. Martius, F. Mylius, A. Pinner, O. Schotten, W. Will, sowie der General-Secretär Hr. P. Jacobson.

58. Der Vorstand nimmt Kenntniss von einem Schreiben der Deutschen elektrochemischen Gesellschaft, laut welchem anläßlich der Eröffnungsfeier des Hofmannhauses der Deutschen chemischen Gesellschaft als Schenkung ein Schrank mit einer Sammlung von technisch-elektrochemischen Präparaten überwiesen wird, und von dem darauf ergangenen Dankschreiben des geschäftsführenden Vice-Präsidenten der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Auszug aus No. 59. Die Berichterstattung über die Eröffnungsfeier des Hofmannhauses und die daran anschliessende Festsitzung der Deutschen chemischen Gesellschaft soll durch ein besonderes Heft der »Berichte« erfolgen, mit dessen Redaction Hr. A. Pinner beauftragt ist.

Auszug aus No. 62. Der Vorstand beschliesst, dass die Berichterstattung über die Patente im Chemischen Centralblatt künftighin ausschliesslich auf Grund der Original-Patentschriften und nicht mehr auf Grund des Patentblattes erfolgen soll. Die für die Berichterstattung erforderlichen Patentschriften sollen auf Kosten der Gesellschaft beschafft werden und, nachdem sie für die Redaction des chemischen Centralblattes gebraucht sind, der Bibliothek der Gesellschaft überwiesen werden.

Auszug aus No. 65. Dem »IV. internationalen Congress für angewandte Chemie«, welcher in Paris vom 23.–31. Juli 1900 tagte, ist von der Deutschen chemischen Gesellschaft in Gemeinschaft mit anderen grösseren chemischen Vereinigungen Deutschlands eine Einladung übermittelt worden, dass für den »V. internationalen Congress für angewandte Chemie« Berlin als Versammlungsort gewählt werden möge. Die Einladung ist von dem IV. internationalen Congress in Paris angenommen worden.

67. Einem Antrage entsprechend, welcher betreffs der Aenderung der Bibliotheksstunden in der Sitzung der Gesellschaft vom 12. November d. J. eingebracht worden ist, setzt der Vorstand für die Zeit vom 1. Januar 1901 ab die folgenden Bibliotheksstunden fest:

Montag 4—8 Nachmittags,
Dienstag, Mittwoch, Freitag, Sonnabend 3—7 Nachmittags,
Donnerstag 10—2 Vormittags.

In demselben Antrag ist in Anregung gebracht, die Bibliothek Abends bis 9 oder 10 Uhr offen zu halten. Der Vorstand beschliesst, von dieser Erweiterung der Bibliotheksstunden zunächst Abstand zu nehmen und sie erst in erneute Erwägung zu ziehen, wenn weitere Erfahrungen über die Stärke des Besuches der Bibliothek vorliegen.

71. Dem Vorstande liegt ein Antrag vor, welcher von 62 auswärtigen Mitgliedern der Gesellschaft unterschrieben und von Hrn. J. Volhard (Halle) überreicht ist, dahin gehend, dass diejenigen Sitzungen, in denen ein grösserer zusammenfassender Vortrag gehalten wird, auf den Sonnabend angesetzt werden, damit solche Sitzungen auch von den auswärtigen Mitgliedern besucht werden können. Gleichzeitig wird in dem Antrag der Wunsch ausgesprochen, der Vorstand möge die Verlegung auch der regelmässigen Sitzungen der Gesellschaft auf Freitag oder Sonnabend in Erwägung ziehen.

Der Vorstand beschliesst, dass in Zukunft für die zusammenfassenden Vorträge besondere Sitzungen an Sonnabenden stattfinden sollen. Dagegen lehnt der Vorstand die Verlegung der regelmässigen Sitzungen auf einen anderen Wochentag, als den Montag, ab.

73. Die Sitzungen der Gesellschaft sollen im Jahre 1901 an folgenden Tagen stattfinden:

im Januar . . .	am	14.	und	28.
» Februar . .	»	11.	»	25.
» März . . .	»	11.	»	25.
» April . . .	»	—		22.
» Mai	»	13.		—
» Juni . . .	»	10.	»	24.
» Juli	»	8.	»	22.
» October . .	»	14.	»	28.
» November .	»	11.	»	25.
» December .	»	9.		—

Der Vorsitzende:
C. Liebermann.

Der Schriftführer:
A. Pinner.

Mittheilungen.

552. Fritz Noeldechen: Ueber einige Derivate des Cyclopentadiëns.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 13. November.)

Vor einigen Jahren gelang es Kraemer und Spilker[1]), einen Kohlenwasserstoff C_5H_6, das Cyclopentadiën, im Steinkohlentheer nachzuweisen und seine Constitution $C_2H_2'' < \begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix} > C_2H_2''$ festzustellen. Das Cyclopentadien selbst sowohl, wie auch die erste Reihe der von ihm erhaltenen Additionsproducte, zeigten eine ausserordentliche Reactionsfähigkeit. Unter Anderem erhielten die HHrn. Kraemer und Spilker aus dem Monochlorcyclopenten durch Einwirkung von Ammoniak auch eine Base, die nach der Analyse ihres Platinchloriddoppelsalzes die Zusammensetzung $C_5H_7.NH_2$ hatte und wahrscheinlich Amidocyclopenten war. Die Ausbeute an derselben war jedoch, nach Mittheilung des Hrn. Dr. Spilker, sehr gering. Mehrfache Versuche, die ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. Kraemer zur Gewinnung dieser Base anstellte, ergaben ebenfalls schlechte Resultate. Bei der Einwirkung von Ammoniak in wässriger Lösung, in verschiedener Concentration, wurden stets grössere Mengen eines ungesättigten Alkohols, aber nur in verschwindend geringer Menge (5 pCt.) die Base erhalten, während in reichlichem Maasse Verharzung eintrat. Nicht besser waren die Ergebnisse bei Anwendung des Ammoniaks in alkoholischer Lösung, sowie in gasförmigem Zustande. Dagegen gelang die Einwirkung primärer Amine auf das Monochlorcyclopenten. Mit Anilin verbindet sich dasselbe ziemlich glatt unter Bildung von Anilidocyclopenten. Noch glatter geht die Einwirkung von Piperidin auf Monochlorcyclopenten von statten.

Das Monochlorcyclopenten wurde in der von Spilker (l. c.) angegebenen Weise durch Einleiten von trockner Salzsäure in frisch destillirtes Cyclopentadiën bei — 15° dargestellt. Es ist, frisch bereitet und gereinigt, eine wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit und hält sich, bei Eiskühlung und Lichtabschluss, 1 — 2 Tage; sonst färbt es sich jedoch binnen ganz kurzer Zeit gelblich, dann violet und schliesslich tritt unter Abscheidung von Salzsäuredämpfen völlige Verharzung ein. Das Product muss daher sogleich im Vacuum fractionirt werden; unter 45 mm Druck geht dabei das Monochlorcyclopenten bei

[1]) Diese Berichte 29, 552.

50° über. Die Ausbeuten waren schwankend, 40—75 pCt. der Theorie, weil mitunter bei der Destillation ganz plötzliche Zersetzung eintrat.

Anilidocyclopenten, $C_6H_5.NH.C_5H_7$.

285 g frisch destillirtes Monochlorcyclopenten wurden langsam in 777 g Anilin unter guter Kühlung, sodass die Temperatur nicht über 10° stieg, einfliessen gelassen. Bei lebhafter Reaction wurde das Gemisch bald zu einem dickflüssigen, braunen Krystallbrei. Um das ausgefällte salzsaure Anilin, sowie den Ueberschuss an Anilin abzuscheiden, wurde das Gemenge mit 20-procentiger Essigsäure ausgeschüttelt, in welcher sich die gebildete Base fast unlöslich zeigte. Das abgeschiedene Oel wurde sodann mit Wasserdampf übergetrieben, wobei erhebliche Mengen Harz zurückblieben, in Benzol aufgenommen und im Vacuum destillirt. Das Anilidocyclopenten siedete constant unter 25 mm Druck bei 152—153°. Die Ausbeute betrug 43 pCt. der Theorie.

Frisch bereitet, ist das Anilidocyclopenten ein wasserhelles, bei 260° siedendes Oel, das sich jedoch schon nach wenigen Tagen gelb färbt. Sonst hält sich die Base unverändert; sie zeigt deutlich basischen und nicht unangenehmen, charakteristischen Geruch. In Wasser ist sie fast unlöslich, in sonstigen Lösungsmitteln und in verdünnten Mineralsäuren leicht löslich. Durch concentrirte Schwefelsäure wird sie völlig zerstört. Brom wird beim Zufügen zu der Base in Petrolbenzinlösung sogleich absorbirt.

$C_{11}H_{13}N$. Ber. C 82.98, H 8.19, N 8.83.
Gef. » 82.84, 82.90, » 8.50, 8.38, » 8.98, 8.92.

Eine Molekulargewichtsbestimmung unter Anwendung von Benzol als Lösungsmittel ergab 162.6 (ber. 158.7).

Das Chlorhydrat scheidet sich beim Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung der Base in weissen Nadeln aus und wird aus absolutem Alkohol in kurzen Prismen erhalten, die bei 140—142° unter Zersetzung schmelzen und in Wasser und Alkohol leicht löslich sind.

$C_{11}H_{13}N.HCl$. Ber. C 67.51, H 7.18, Cl 18.13.
Gef. » 67.57, » 7.33, » 18.42.

Das Platinchloriddoppelsalz, $[C_{11}H_{13}N.HCl]_2PtCl_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$, wird aus der wässrigen Lösung des Chlorhydrates durch einen Ueberschuss von Platinchloridlösung als gelber Niederschlag abgeschieden, der in Kurzem durch Reiben sich in goldgelbe Blättchen verwandelt. Aus salzsäurehaltigem Alkohol lässt es sich umkrystallisiren; es verliert durch Trocknen bei 110° $1\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser und zersetzt sich bei etwa 140°, ohne zu schmelzen.

Ber. H_2O 3.58, Pt 26.77.
Gef. » 3.58, » 27.14.

Das Pikrat fällt beim Zusammenbringen einer wässrigen Lösung des Chlorhydrates mit Natriumpikrat-Lösung als dickes, rothes Oel aus, das jedoch bald fest wird. Aus Benzol krystallisirt es in gelben, würfelförmigen Krystallen, die bei 154—155° unter Zersetzung schmelzen. In Wasser ist die Verbindung sehr schwer löslich und zersetzt sich beim Erwärmen damit. In Alkohol ist sie leicht löslich, ebenso in der Wärme in Benzol.

Ausgezeichnet durch seine Schwerlöslichkeit ist das Sulfat $[C_{11}H_{13}N]_3.H_2SO_4$, welches sich beim Lösen der Base in der äquivalenten Menge verdünnter Schwefelsäure nach wenigen Minuten in weissen Flocken ausscheidet, die, aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, bei 197° unter Zersetzung schmelzen. In Alkohol ist es in der Kälte unlöslich; in Wasser, mit welchem es sich beim Erhitzen zersetzt, sehr schwer löslich.

Ber. C 63.43, H 6.74.
Gef. » 63.68, » 6.95.

Aehnlich verhält sich das Oxalat, $[C_{11}H_{13}N]_2.C_2H_2O_4$. In Alkohol ist es dagegen sehr leicht löslich. Es schmilzt unter Zersetzung bei 122°.

Ber. C 70.56, H 6.88.
Gef. » 70.83, » 6.76.

Acetylanilidocyclopenten, $C_6H_5.N(COCH_3).C_5H_7$. Zu der Base wurde die äquivalente Menge Essigsäureanhydrid allmählich hinzugefügt. Die Vereinigung trat sogleich unter lebhafter Erwärmung ein. Nach dem Erkalten wurde das Gemisch etwa mit der 20-fachen Menge kalten Wassers versetzt, wodurch sich nach kurzer Zeit farblose, lange Nadeln ausschieden. Diese wurden in wenig absolutem Alkohol gelöst und nochmals aus viel Wasser umkrystallisirt. In Alkohol und Essigsäure ist der Körper sehr leicht, in Wasser und Ligroïn sehr schwer löslich. Schmp. 128°.

$C_{13}H_{15}NO$. Ber. C 77.58, H 7.48.
Gef. » 77.71, » 7.59.

Benzoylanilidocyclopenten, $C_6H_5.N(COC_6H_5).C_5H_7$. Die Base wurde mit verdünnter Natronlauge versetzt und bei guter Kühlung die berechnete Menge Benzoylchlorid eingetragen. Unter starker Erwärmung schied sich sofort ein weisses, dickes Oel ab, das nach kurzer Zeit zu einem festen Kuchen erstarrte. Dieser wurde zerrieben, mit verdünnter Sodalösung, dann mit Wasser gewaschen und aus Ligroïn umkrystallisirt. Es schieden sich durchsichtige, hexagonale Prismen aus, vom Schmp. 76—77°. In Alkohol, Aether und Benzol ist die Verbindung leicht löslich, in Ligroïn in der Kälte fast unlös-

lich; beim Erhitzen mit Wasser, in welchem sie schwer löslich ist, tritt Zersetzung ein.

$C_{18}H_{17}NO$. Ber. C 82.10, H 6.48, N 5.31.
Gef. » 82.37, » 6.66, » 5.31.

Cyclopentenyl-diphenylharnstoff, $C_6H_5.NH.CO.N(C_6H_5).C_5H_7$. Aequivalente Mengen Base und Phenylisocyanat wurden in ätherischer Lösung zusammengebracht. Die Reaction geht ziemlich langsam vor sich, nach einiger Zeit bilden sich weisse, harte Krusten, die sich aus absolutem Alkohol in kleinen Blättchen ausscheiden. In Benzol und heissem Alkohol sind dieselben leicht löslich, schwer in kaltem Alkohol und noch weniger in Aether. Beim Erwärmen mit Wasser, in welchem er unlöslich ist, schmilzt der Körper ohne Zersetzung zu einem Oele, das beim Abkühlen wieder krystallinisch erstarrt. Schmp. 112°.

$C_{18}H_{18}N_2O$. Ber. C 77.66, H 6.49.
Gef. » 77.75, » 6.48.

Cyclopentenyl-diphenylthioharnstoff, $C_6H_5.NH.CS.N(C_6H_5).C_5H_7$. Die Einwirkung des Phenylsenföls auf das Anilidocyclopenten ist noch schwächer, als die des Phenylisocyanats. Die Base wurde, in Aether gelöst, mit der äquivalenten Menge Phenylsenföl eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten schied sich die Verbindung allmählich in Krystallen aus und wurde, aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, in glänzenden, farblosen Nadeln erhalten, die den Schmp. 130° zeigten. In Wasser wie in Aether ist sie sehr schwer löslich, leichter in heissem Alkohol.

$C_{18}H_{18}N_2S$. Ber. C 73.42, H 6.13.
Gef. » 73.73, » 6.29.

Cyclopentenylphenylhydrazin-chlorhydrat.

5 g Anilidocyclopenten wurden in etwa dreifachem Ueberschuss 20-procentiger Schwefelsäure gelöst und unter guter Kühlung etwas mehr als die berechnete Menge Natriumnitrit in 10-procentiger wässeriger Lösung allmählich hinzufliessen gelassen. Es trat sofort eine gelbliche Trübung ein, bis sich mehr und mehr ein röthlich-gelbes, zu Boden sinkendes Oel ausschied. Dieses wurde mit Aether aufgenommen und im Vacuum eingedunstet. Das zurückbleibende Oel — das **Cyclopentenylphenyl-nitrosamin** — zeigte deutlich die Liebermann'sche Nitrosoreaction. Bei der Reduction desselben, die entsprechend der Vorschrift von E. Fischer für das Methylphenylhydrazin[1]) in essigsaurer Lösung mit Zinkstaub ausgeführt wurde,

[1]) Ann. d. Chem. 190, 153.

wurde neben viel Harz ein hellgelbes Oel erhalten, welches Fehling'sche Lösung stark reducirte. Dieses wurde, in Aether gelöst, durch verdünnte Salzsäure in das Hydrochlorat übergeführt und im Vacuum zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde sodann nach wiederholtem Umlösen aus Wasser und Eindunsten im Vacuum heiss mit absolutem Alkohol ausgezogen; das Filtrat erstarrte bald zu einer Masse von silberglänzenden, weissen Schüppchen, die bei 215—217° unter Zersetzung schmolzen. In Wasser ist das Salz sehr leicht löslich, in Alkohol schwerer, in Aether, Benzol und Ligroïn fast unlöslich. Die Ausbeute war sehr gering, und eine Analyse des Salzes konnte nicht mehr ausgeführt werden; es darf jedoch mit einiger Wahrscheinlichkeit als das salzsaure Salz des Cyclopentenylphenylhydrazins hingestellt und ihm die Formel $NH_2.N(C_6H_5).C_5H_7.HCl$ zugeschrieben werden.

Um das Verhalten der doppelten Bindung des Cyclopentenrestes im Anilidocyclopenten zu prüfen, wurde die Base mit Jodwasserstoffsäure, sowie mit rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr 2 Stunden auf 200° erhitzt. Bei beiden Versuchen ergab sich als Spaltungsproduct Anilin und ein amorpher, in allen Lösungsmitteln völlig unlöslicher, rother Körper.

Einwirkung von Natrium und Amylalkohol auf Anilidocyclopenten.

10 g Base wurden in 580 g Amylalkohol gelöst und in die am Rückflusskühler siedende Flüssigkeit 29 g Natrium langsam eingetragen. Nach beendigter Reaction wurde die Flüssigkeit unter guter Kühlung mit concentrirter Salzsäure schwach übersättigt, das ausgeschiedene Chlornatrium abfiltrirt und der Amylalkohol mit Wasserdampf abgeblasen. Die zurückgebliebene saure Lösung wurde dann mit Natronlauge übersättigt und mit Aether extrahirt. Nach dem Abdampfen desselben blieb ein dunkles Oel zurück, das zur Reinigung im Vacuum destillirt wurde und zwischen 257° und 262° siedete. Das übergegangene Oel war wasserhell, schwach gelblich gefärbt, von eigenartigem, scharfem Geruch, der von dem des Anilidocyclopentens durchaus verschieden war.

Das Chlorhydrat dieser Base, durch Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung erhalten, ist zum Unterschied von dem des Anilidocyclopentens in einem Ueberschuss von concentrirter Salzsäure völlig unlöslich und auch in Wasser beträchtlich schwerer löslich. Durch Lösen in wenig absolutem Alkohol und Fällen mit Aether wird es in weissen, langen Nadeln erhalten, die bei 168° unter Zersetzung schmelzen.

Obgleich also die erhaltene Base in ihrem Siedepunkt fast völlig der ursprünglichen glich, zeigte das salzsaure Salz einige bemerkens-

werthe Unterschiede in Löslichkeit, Schmelzpunkt u. s. w. Die Analysen stimmten jedoch, wider Erwarten, nicht auf das Salz der um zwei Wasserstoffatome reicheren Base, sondern mit hinreichender Genauigkeit auf das Chlorhydrat des ursprünglichen Anilidocyclopentens.

$C_{11}H_{15}N.HCl$.	Ber.	C 66.82,	H 8.12,	N 7.11,	Cl 17.95.
$C_{11}H_{13}N.HCl$.	Ber.	» 67.51,	» 7.18,	» 7.18,	» 18.15.
	Gef.	» 68.02, 67.77,	» 7.23, 7.35.		

Es dürfte demnach anzunehmen sein, dass bei diesem Process durch eine Verschiebung der doppelten Bindung im Cyclopentenrest eine isomere Base gebildet wird.

Das Platinchloriddoppelsalz, $[C_{11}H_{13}N.HCl]_2PtCl_4 + 2H_2O$, fällt beim Zufügen von Platinchloridlösung zu dem in wenig Wasser gelösten Chlorhydrat als ein krystallinischer, rothgelber Niederschlag aus. Das Salz zersetzt sich bei 135° und zeigt im Uebrigen dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie das Doppelsalz der ursprünglichen Base. Beim Trocknen bei 110° verliert es 2 Mol. Krystallwasser.

Ber. H_2O 4.72, Pt 26.77.
Gef. » 4.94, » 27.03.

Piperidylcyclopenten, $C_5H_{10}N.C_5H_7$.

20 g frisch destillirtes Monochlorcyclopenten wurden bei —5° langsam in 33 g (entsprechend 2 Mol.) Piperidin eingetragen. Unter starker Wärmeentwickelung schied sich salzsaures Piperidin als weisse, voluminöse Masse aus. Zu dem Gemisch wurde vorsichtig so viel Wasser hinzugefügt, dass alles salzsaure Piperidin gelöst war, das hierbei sich abscheidende Oel mit 20-procentiger Schwefelsäure neutralisirt und zur Entfernung von geringen Verharzungen mit Aether ausgeschüttelt. Die wässrige Schicht wurde nun mit verdünnter Natronlauge übersättigt und die Base mit Aether aufgenommen. Im Vacuum destillirt, ging die Base unter 23 mm Druck bei 94—96° über. Die Ausbeute betrug 58 pCt. der Theorie.

Das Piperidylcyclopenten ist ein gelbes, wasserhelles, bei 206—207° siedendes Oel von piperidinähnlichem, aber viel unangenehmerem, scharfem Geruch. Es zieht Kohlensäure aus der Luft an und ist leicht flüchtig. In kaltem Wasser ist es ziemlich schwer löslich, leicht dagegen in Alkohol und Aether. Brom wird sogleich absorbirt. Mit Jodmethyl reagirt die Base sehr heftig, indem unter starker Erwärmung sogleich die Fällung eines weissen, krystallinischen Niederschlages eintritt. Als tertiäre Base erweist sich das Piperidylcyclopenten dadurch, dass Säurechloride nicht auf sie einwirken; ebenso auch nicht Phenylsenföl.

$C_{10}H_{17}N$. Ber. C 79.42, H 11.28.
Gef. » 80.16, 79.43, » 11.40, 11.30.

Das Chlorhydrat, beim Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung der Base entstehend, ist stark wasseranziehend, in Alkohol sehr leicht löslich und fällt auf Aetherzusatz daraus in weissen Krystallen nieder, die bei 190° sich allmählich zersetzen.

Das Sulfat bildet sich beim Eindunsten einer Lösung der Base in verdünnter Schwefelsäure als eine zähe Masse, die, im Exsiccator getrocknet, auch fest wird. Das Salz ist sehr zerfliesslich; in Alkohol ist es sehr leicht, in Aether schwer löslich.

558. Ludwig Ramberg: Ueber die optisch-activen Formen der α-Brompropionsäure.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 19. November.)

Seit einiger Zeit mit der Untersuchung einiger α-Substitutionsderivate der Propionsäure beschäftigt, deren Spaltung durch Krystallisation der Salze mit activen Basen nicht oder nur schwierig gelingen wollte, habe ich mich bemüht, eine einfache und ergiebige Methode zur Darstellung der activen Formen der α-Brompropionsäure ausfindig zu machen, um, von dieser Säure ausgehend, durch Austausch des Halogens gegen andere Radicale möglicher Weise die erwarteten optischen Isomeren zu erhalten. Zwar haben Walden[1]), sowie Purdie und Williamson Ester der optisch-activen α-Chlor- und α-Brom-Propionsäure dargestellt; die freien Säuren sind aber meines Wissens noch nicht beschrieben worden. Ausserdem ist die von den erwähnten Forschern benutzte Methode, Austausch des Hydroxyls in den activen Milchsäuren gegen Halogen durch Einwirkung von Phosphorhalogeniden, eine recht unangenehme und immerhin mit erheblichem Materialverlust verbundene Operation.

Durch das in den folgenden Zeilen erwähnte Verfahren gelingt es aber leicht und fast ohne Verlust, wenigstens die linksdrehende α-Brompropionsäure zu erhalten; auch die rechtsdrehende Form kann gleichzeitig fast rein gewonnen werden. Die Spaltung wird durch Krystallisation des Cinchoninsalzes bewirkt: 20g α-Brompropionsäure werden in etwa 500 ccm Wasser von 40—50° gelöst und zur Lösung 20 g Cinchonin in kleinen Portionen unter Schütteln gegeben. Setzt man auf einmal zu viel Cinchonin zu, so scheidet sich eine

[1]) Diese Berichte 28, 1287 (1895).

klebrige Masse aus, die sich nur schwierig wieder löst. Die filtrirte Lösung lässt man in einer flachen Schale bei Zimmertemperatur oder in gelinder Wärme verdampfen. Es scheiden sich bald lebhaft glänzende, kurze, dicke Prismen oder Tafeln des Cinchoninsalzes aus. Wenn sich Oeltropfen an der Oberfläche auszuscheiden beginnen, werden die Krystalle von der Mutterlauge getrennt und mit etwas Wasser gewaschen. Man gewinnt etwa 19 g des Salzes.

Die in dieser Weise erhaltenen Krystalle sind das Cinchoninsalz der linksdrehenden α-Brompropionsäure. Die Analysen zeigen, dass das Salz nach der Formel $C_{19}H_{22}N_2O, 2CO_2H.CHBr.CH_3$ zusammengesetzt ist:

Ber. Br 26.67, N 4.67.
Gef. » 26.86, » 5.19.

Zur Darstellung der freien Säure wurde das Salz mit der berechneten Menge verdünnter Sodalösung versetzt, das Cinchonin abgesaugt, die Lösung mit Schwefelsäure stark angesäuert und mit alkoholfreiem Aether wiederholt ausgeschüttelt. Der Aetherextract wurde dann mit Chlorcalcium entwässert, der Aether abdestillirt und durch den Rückstand ein trockner Luftstrom bis zu constantem Gewicht geleitet. Ich erhielt so eine bewegliche, fast farblose Flüssigkeit, deren Gehalt an Brompropionsäure durch Erwärmen mit Silbernitrat bestimmt und gleich 97.3 pCt. gefunden wurde. Diese Flüssigkeit, die somit fast reine α-Brompropionsäure war, zeigte bei 24° im 1 dm-Rohr eine Drehung von —12.40° und das spec. Gewicht $D_4^{24} = 1.687$, woraus sich unter der Voraussetzung, dass die Verunreinigungen optisch-inactiv waren, für die reine Säure $[\alpha]_D^{24} = -7.55°$ berechnet. Nach drei Monaten war die Drehung ganz unverändert.

Aus der Mutterlauge von der Krystallisation des oben erwähnten Salzes wurde in gleicher Weise die rechtsdrehende Säure isolirt. Es wurde eine Flüssigkeit erhalten, die 97.4 pCt. Brompropionsäure enthielt und bei 20° im 1 dm-Rohr die Drehung + 12.18° beim spec. Gewicht $D_4^{20} = 1.681$, woraus $[\alpha]_D^{20} = +7.44°$, somit numerisch nur wenig kleiner, als oben für die Linksform gefunden wurde.

Wegen Mangel an Material habe ich die physikalischen Constanten der völlig reinen activen Formen noch nicht feststellen können; ebensowenig bin ich bis jetzt in der Lage gewesen, das chemische Verhalten derselben näher zu untersuchen. Dass man das Halogen gegen andere Radicale austauschen kann, ohne dass die Activität verloren geht, habe ich indess wenigstens in einem Falle constatirt, indem ich aus der linksdrehenden Säure mit Thiophenolkalium rechtsdrehende Phenylthiomilchsäure erhielt.

Die Untersuchung wird in grösserem Maassstabe fortgesetzt; ich hoffe, bald Näheres über die günstigsten Bedingungen der Spaltung und über die Eigenschaften der activen Säuren mittheilen zu können. Wie oben angedeutet, werde ich die Möglichkeit, aus den activen Brompropionsäuren andere active Körper zu gewinnen, speciell berücksichtigen.

Lund, Universitätslaboratorium, November 1900.

554. Otto Fischer: Notiz über die Aetherificirung von Triphenylcarbinolen durch Alkohole.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 27. November.)

Vor etwa 20 Jahren (Ann. d. Chem. 206, 132) habe ich die Beobachtung gemacht, dass die Farbbase des Bittermandelölgrüns ausserordentlich leicht ätherificirt wird, so durch Kochen mit Alkohol, ja sogar durch längeres Stehenlassen der alkoholischen Lösung.

Da eine derartige leichte Aetherbildung bei Carbinolgruppen nicht gerade häufig beobachtet wurde, so habe ich neuerdings mit Hrn. Dr. W. Reess einige Versuche darüber angestellt, ob auch andere Alkohole ähnlich wirken, und ferner, ob auch andere Triphenylcarbinolbasen, wie Rosanilin, Methylvioletbase etc., sich ebenso verhalten.

Aetherificirung der Malachitgrünbase.

Methyläther, $C_{24}H_{28}N_2O$.

Die Base wurde in kochendem Holzgeist gelöst und die concentrirte Lösung stehen gelassen. Der Aether schied sich in weissen, sich leicht grün färbenden Blättchen ab, die, mehrere Male aus Holzgeist umkrystallisirt, bei 150—151° schmolzen. Will man die Substanz farblos erhalten, so muss man sie rasch absaugen, mit Holzgeist nachwaschen und sofort über Aetzkali evacuiren. Einmal trocken, hält sich der Körper auch an der Luft längere Zeit unverändert. Eisessig oder andere Säuren spalten die Methoxylgruppe sofort ab unter Bildung der Malachitgrünsalze.

Der Methyläther löst sich sehr leicht in Benzol, schwerer in Ligroïn und in Aether.

Ber. N 7.7. Gef. N 7.9.

Der schon beschriebene Aethyläther wird immer erhalten, wenn man die Base mit überschüssigem Aethylalkohol auf Temperaturen von 80—170° erhitzt, am besten unter Druck bei 110—120°.

Er bildet, wie hier ergänzend bemerkt sei, concentrisch gruppirte farblose Blättchen, oder auch warzenartige Krystalle vom Schmp. 162°.

Benzyläther. Um zu sehen, ob auch grössere Radicale an die Hydroxylgruppe der Base treten können, wurde ein Theil der Letzteren mit 3—4 Theilen Benzylalkohol im Oelbade erhitzt. Erst zwischen 140—150° trat Wasserabspaltung ein, die bei einstündigem Erhitzen auf etwa 170° beendigt war. Es wurde nun gekühlt, dann etwas Holzgeist zugesetzt und die Masse mit dem Glasstab gerieben. Sie erstarrt dann alsbald zu weissen krystallinischen Flocken. Man wäscht die Masse mit Holzgeist, filtrirt von der grün gefärbten Lösung ab und krystallisirt zweckmässig aus Benzol-Holzgeist (säurefreiem) um. So wurden schöne, weisse, seideglänzende Nädelchen erhalten, die rasch über gepulvertem Aetzkali im Vacuum getrocknet wurden. Trocken halten sich die Krystalle in säurefreier Luft lange ganz weiss, während sie von Säure sofort grün gefärbt werden. Die Substanz erweicht bei 195° und schmilzt vollkommen bei 198°. Sehr rasch gewinnt man sie, wenn man die Carbinolbase mit überschüssigem Benzylalkohol einige Minuten kocht, bis die Masse schmutzigbraun wird. Man muss dann mit dem Kochen aufhören, da sonst weitere Einwirkung unter Blaufärbung eintritt, wobei complicirtere Processe stattfinden.

$C_{30}H_{32}N_2O$. Ber. C 82.57, H 7.34, N 6.4.
Gef. » 82.18, 82.13, » 7.60, 7.10, » 6.6.

Um festzustellen, ob beim Behandeln mit Säuren wieder Benzylalkohol abgespalten wird, wurde der obige Benzyläther mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und Wasserdampf durchgeleitet. Dabei ging eine milchige Flüssigkeit über, welche ausgeäthert wurde.

Das nach dem Abdunsten des Aethers hinterbleibende Oel war Benzylalkohol, was durch Ueberführung desselben in Benzaldehyd nachgewiesen wurde. Die zurückbleibende, schwefelsaure Lösung enthielt das Sulfat der Malachitgrünbase. Dies wurde dadurch constatirt, dass nach Reduction mit Zinkstaub und Extraction der alkalisch gemachten Flüssigkeit Benzol das charakteristische Leukoproduct des Malachitgrüns (Tetramethyldiamidotriphenylmethan) extrahirte.

555. A. Gutbier: Ueber Thio-*N*-methyl-Pyridon und -Chinolon.

(Mittheilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.)

[Eingegangen am 27. November.]

Bekanntlich reagiren die *N*-Alkyl-Pyridone resp. -Chinolone weder in saurer noch alkalischer oder neutraler Lösung mit Hydroxylamin und verhalten sich auch anderen Ketonreagentien gegenüber indifferent. Dies ist wohl die Veranlassung gewesen, dass einige Forscher die *N*-Alkyl-Pyridone und -Chinolone nicht als Ketoverbindungen auffassen, sondern annehmen, dass in diesen Verbindungen der Sauerstoff als Brückensauerstoff vorhanden sei, sodass diese Substanzen als Anhydride quaternärer Ammoniumverbindungen anzusehen seien. Das wichtigste Argument gegen diese letztere Anschauung, welches mit vollem Recht von H. Decker (Journ. für prakt. Chem. Bd. 62, 266) hervorgehoben wurde, ist die Thatsache, dass diese Alkyl-Pyridone und -Chinolone unzersetzt flüchtig sind. Hiergegen lässt sich nun geltend machen, dass diese *N*-Alkylpyridone auch bei Annahme des Brückensauerstoffs keine den gewöhnlichen Ammoniumverbindungen direct vergleichbare Substanzen sind, da der Stickstoff sich im Ringe befindet.

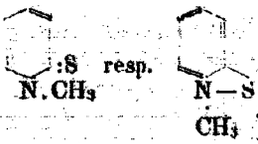
Es dürfte daher keineswegs überflüssig sein, die Frage nach der Constitution der *N*-Alkylpyridone noch näher experimentell zu prüfen.

Da es nun mehrfach beobachtet wurde, dass Substanzen, welche Ketonsauerstoff enthalten und nicht mit Hydroxylamin reagiren, diese Reactionsfähigkeit dann erlangen, wenn man den Sauerstoff durch Schwefel ersetzt[1]), so habe ich auf Veranlassung von Prof. O. Fischer die Thioderivate des *N*-Methyl-α-Pyridons und -Chinolons dargestellt, um ihr Verhalten gegen Hydroxylamin zu studiren.

Es sei nun gleich hier bemerkt, dass weder *N*-Methylthiopyridon noch *N*-Methylthiochinolon mit Hydroxylamin in Reaction gebracht werden konnte. Ob man die Reaction in neutraler oder alkalischer Lösung vornahm, immer wurden die unveränderten Ausgangsmaterialien wiedergewonnen.

---

[1]) So fand F. Tiemann, dass Thiocumarin leicht in Cumaroxim übergeht, während Cumarin mit Hydroxylamin nicht reagirt (diese Berichte 19, 1662). Ebenso wurde im hiesigen Laboratorium von W. Dilthey (s. dessen Dissertation, Erlangen 1900) gefunden, dass Thiorosindon (diese Berichte 23, 1492) mit Hydroxylamin leicht in das von F. Kehrmann beschriebene Rosindonoxim (diese Berichte 31, 2434) übergeht, wenn man in alkalischer Lösung arbeitet, während Rosindon auf Hydroxylamin nicht einwirkt.

N-Methylthiopyridon,  resp.

1 Theil *N*-Methylpyridon wurde mit 1 Theil feingepulvertem Phosphorpentasulfid im Oelbade am aufsteigenden Kühler 4—5 Stdn. auf 130° erhitzt. Man erhält so eine braune, beim Abkühlen glasig erstarrende Masse. Man erwärmte nun mit sehr verdünnter Natronlauge, bis fast Alles in Lösung gegangen war, liess erkalten und zog mit Aether aus. Der ätherische Auszug wurde mit Kaliumcarbonat getrocknet. Derselbe hinterliess nach dem Abdunsten eine gelbliche Krystallmasse, die aus heissem Wasser, in welchem die Substanz leicht löslich ist, in gelblich-weissen Blättchen vom Schmp. 89—90° erhalten wurde. Der Körper destillirt unzersetzt; er ist schwach basisch und löst sich in concentrirter Schwefelsäure oder Salzsäure farblos auf. Die alkoholischen und ätherischen Lösungen sind schwach gelb gefärbt. Die salzsaure Lösung giebt mit Sublimatlösung einen weissen, käsigen, mit Platinchlorid einen rothgelben, mit Goldchlorid einen hellgelben Niederschlag.

C_6H_7NS. Ber. C 58.15, H 5.6, N 11.1, S 26.1.
Gef. » 58.60, » 5.6, » 11.2, » 25.6.

N-Methylthiochinolon. Dasselbe wurde genau so wie die Pyridonverbindung gewonnen. Die ätherische Lösung ist in diesem Falle schön gelb und hinterlässt eine gelbe Krystallmasse. Dieselbe blieb auch beim Behandeln der alkoholischen Lösung mit Thierkohle intensiv gelb. Sie wurde so in zolllangen, spitzen, grünlich-gelben Nadeln oder Prismen vom Schmp. 118° gewonnen. Der Körper löst sich in Alkohol, Aether, Holzgeist und Benzol mit gelber, in stark concentrirtem Zustand mit braungelber Farbe; er ist geruchlos. In heissem Wasser ist er nur wenig löslich, daher aus der concentrirten Lösung in absolutem Alkohol durch Wasser grösstentheils wieder fällbar.

Das *N*-Methylthiochinolon ist schwach basisch. Es löst sich in concentrirter Salzsäure und Schwefelsäure farblos, durch Wasser scheidet sich daraus die gelbe Base grösstentheils wieder ab.

Die salzsaure Lösung giebt mit Quecksilberchlorid eine schwer lösliche, flockige Fällung, mit Platinchlorid einen rothen Niederschlag. Beim Erhitzen schmilzt der Körper und verflüchtigt sich oberhalb 370° unzersetzt. Zur Analyse wurde die Substanz 2 Stdn. bei 90° getrocknet.

$C_{10}H_9NS$. Ber. C 69.06, H 5.40, N 8.0, S 18.03.
Gef. » 68.60, » 5.14, » 8.0, » 18.30.

556. C. Graebe: Ueber Euxanthinsäure.

(Eingegangen am 22. November.)

Im Anschluss an meine vor elf Jahren veröffentlichte Arbeit über die Euxanthongruppe habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. J. Heyer einige Salze der Euxanthinsäure von Neuem analysirt, sowie deren Ester dargestellt. Von A. Spiegel wurde zuerst darauf hingewiesen, dass die euxanthinsauren Salze von der Formel $C_{19}H_{18}O_{11}$ und nicht von $C_{19}H_{16}O_{10}$ herzuleiten sind, da letztere Formel dem Anhydrid, resp. Lacton der Euxanthinsäure zukommt. Unsere Analysen des Kalium- und Baryum-Salzes bestätigen diese Auffassung. Dagegen sind wir zu dem auffallenden Resultat gelangt, dass aus dem Kaliumsalz[1]) $C_{19}H_{17}O_{11}K$ durch Fällen mit Silbernitrat ein Silbersalz $C_{19}H_{15}O_{10}Ag$ erhalten wird. Letzterem entsprechend, ist der aus demselben durch Jodmethyl dargestellte, gelbe, bei 212° schmelzende Methylester $C_{19}H_{15}O_{10}.CH_3$ und der gleichfalls gelbe Aethylester vom Schmp. 198° $C_{19}H_{15}O_{10}.C_2H_5$ zusammengesetzt. Diese vor längerer Zeit erhaltenen und nur in einer Dissertation[2]) mitgetheilten Resultate hatten wir nicht weiter veröffentlicht, da wir dieselben in theoretischer Hinsicht vorher aufklären wollten. Es war denkbar, dass in den Estern die Alkyle, und also auch in dem Silbersalz das Silber, in einem Hydroxyl des Euxanthonringes enthalten seien, während das Carboxyl und ein anderes Hydroxyl der Euxanthinsäure unter Wasserverlust eine Lactonbildung erlitten hatten. Versuche, durch Spalten der Ester mittels Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur oder durch Erhitzen mit Wasser vielleicht zu alkylirten Euxanthonen zu gelangen, lieferten aber nur Euxanthon. Eine andere bemerkenswerthe Beobachtung hatte Hr. Heyer bei der Darstellung der Ester gemacht. Uebergiesst man das Product der Einwirkung der Jodalkyle auf das Silbersalz mit Wasser, so nimmt es eine mehr oder weniger intensiv blaue Farbe an, die beim Erwärmen mit Wasser und beim Behandeln mit Alkohol oder schwefliger Säure schon in der Kälte verschwindet. Diese blaue Färbung rührt, wie Controllversuche zeigten, von einer Verbindung der Ester mit Jod her. Die Euxanthinsäureester, aber nicht die Euxanthinsäure selbst, liefern mit Jod, ähnlich wie Stärkemehl oder Cholsäure, intensiv

[1]) Im krystallisirten Zustand enthält das Kaliumsalz noch ein Molekül Krystallwasser, welches bei 110—120° fortgeht. Bei höherem Erhitzen auf 160—170° trat kein weiterer Gewichtsverlust ein.

[2]) J. Heyer: Recherches sur la constitution de l'acide euxanthinique, Genève 1892.

blaue Verbindungen. Dieselben sind gelatinös und in Wasser nicht löslich.

Diese so lange liegen gebliebene Untersuchung habe ich nun in Gemeinschaft mit Hrn. R. H. Aders wieder aufgenommen; ich theile jetzt die ersten Resultate mit, um uns die ziemlich zeitraubende Neubearbeitung dieses Gebietes für einige Zeit zu reserviren. Die sämmtlichen Beobachtungen und Analysen, und zwar sowohl die älteren von Hrn. Heyer, wie die neueren von Hrn. Aders, sollen dann zusammengefasst werden.

In erster Linie haben wir nochmals festgestellt, dass in den beim Fällen kalter wie heisser Lösungen von euxanthinsaurem Kalium mit Silbernitrit erhaltenen Silbersalz immer nur 10 Atome Sauerstoff vorhanden sind. Ferner haben neue Analysen die Richtigkeit obiger Formeln der Ester bestätigt.

Wir haben dann speciell die blauen, aus den Estern und freiem Jod entstehenden Verbindungen näher untersucht. Wie viele euxanthinsaure Salze, sind sie von gelatinöser Beschaffenheit; es ist daher das Auswaschen sehr schwierig, sodass wir auf diesem Wege sie nicht analysenrein erhielten. Wir haben daher durch eine Reihe quantitativer Versuche bestimmt, wie viel Jod die Ester einer Lösung von Jod in Jodkalium entziehen.

Um zum Maximum der Jodaufnahme zu gelangen, muss man die Ester in sehr fein vertheiltem Zustand anwenden und längere Zeit sehr heftig schütteln. Die Versuche wurden in zugeschmolzenen Röhren gemacht. Das Maximum des aufgenommenen Jods betrug fast zwei Atome für ein Molekül der Ester. Ob es sich hier um Verbindungen nach festen Verhältnissen, wie es mir am wahrscheinlichsten ist, oder um Lösungserscheinungen entsprechend F. W. Küster's Ansicht über Jodstärkeblau und Jodcholsäure handelt, soll später genauer besprochen werden.

Aus obigen Estern wurden durch Acetyliren farblose Acetylderivate erhalten, welche sich aber nicht von den Estern, sondern von dem Anhydrid, $C_{19}H_{16}O_{10}$, herleiten. Aus Euxanthinsäure entstehen direct gleichfalls acetylirte Derivate des Anhydrids. Da durch Analysen es sich nicht entscheiden lässt, wie viel Acetylgruppen eingetreten sind, so haben wir versucht, durch Verseifen und Bestimmen der Menge der gebildeten Essigsäure dies festzustellen, doch wurden bisher keine gut übereinstimmenden Resultate erhalten.

In alkalischer Lösung wird Euxanthinsäure durch Benzoylchlorid in Benzoylderivate verwandelt, welche sich gleichfalls vom Anhydrid herleiten. Die an Benzoyl reichste Verbindung entspricht

der Formel $C_{19}H_{11}O_{10}(C_7H_5O)_3$. Es stimmt dies mit der früher von mir angenommenen aufgelösten Formel der Euxanthinsäure überein:

$$C_6H_3(OH)\begin{cases}O\\CO\end{cases}C_6H_3.O.CH(OH).(CH.OH)_4.CO_2H.$$

Das sogenannte Anhydrid derselben würde als Lacton ein Hydroxyl weniger, also fünf, enthalten.

Hr. Aders hat noch einige Analysen von neuen Proben von Piuri (ungereinigtes Indischgelb) ausgeführt, welche in der Zusammensetzung im Wesentlichen mit den früher von mir gefundenen übereinstimmen. Eine Aenderung in der eigenthümlichen Gewinnungsweise des Piuris ist daher nicht erfolgt.

Genf, Universitätslaboratorium.

557. Carl Bülow und Alfred Schlesinger: Darstellung von Pyrazolderivaten aus Azocombinationen des Diacetbernsteinsäureesters.

[Mittheilung aus dem Laboratorium des chem. Instituts der Univ. Tübingen.]

(Eingegangen am 22. November.)

Durch die Arbeiten von Stolz[1]) und C. Bülow[2]) ist nachgewiesen worden, dass die Annahme, wonach aus [Anilin-azo]-diacetbernsteinsäureester durch Abspaltung von Essigsäure 1-Phenyl-3-methyl-[isopyrazol]-4.5-dicarbonsäureester entstehen soll, irrig ist; denn thatsächlich bildet sich bei der Reaction das normale Pyrazolderivat im Sinne folgender Gleichung:

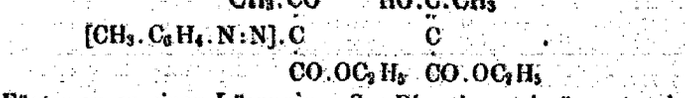
$$[C_6H_5.N{:}N.]C(CH_3.CO)(CO.OC_2H_5) + C(OH)(CH_3)(CO.OC_2H_5) = CH_3.C(=O)OH + C_6H_5.N.N{:}C(C.CH_3)(CO.OC_2H_5)$$

Zur weiteren Erhärtung dieser Thatsache haben wir *p*-Toluol- und -Naphtalin-Diazoniumchlorid[3]) auf Diacetbernsteinsäureester einwirken lassen und sind dabei zu folgenden Resultaten gelangt:

[1]) Diese Berichte 31, 262. [2]) Diese Berichte 33, 3266.

[3]) Hantzsch, Zur Nomenclatur der Diazoverbindungen, diese Berichte 33, 2556.

[*p*-Toluidin-azo]-diacetbernsteinsäureester,



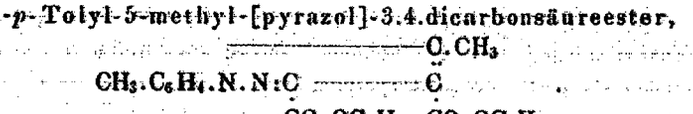
Fügt man zu einer Lösung von 2 g Diacetbernsteinsäureester der gewöhnlichen Diketoform vom Schmp. 90° in 50 ccm Alkohol 27 ccm einer frisch bereiteten, dreiprocentigen *p*-Toluoldiazoniumchloridlösung, giebt die berechnete Menge 20-procentiger Natriumacetatlösung hinzu und lässt 24 Stunden lang an einem kühlen Orte stehen, so haben sich nach dieser Zeit braune Krystalle in reichlicher Menge abgeschieden. Durch öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol werden sie rein gelb und schmelzen bei 119—120°. Die Ausbeute an [*p*-Toluidin-azo]-diacetbernsteinsäureester ist nahezu theoretisch. Der Ester ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Ligroïn, leicht löslich. Schwefelsäure nimmt ihn mit rein gelber Farbe auf, Zusatz von Eisenchlorid oder Bichromat ruft keine wesentliche Veränderung hervor.

Verwendet man zwei Molekeln Diazoniumchlorid auf eine Molekel Ester, so ist das Reactionsendproduct das gleiche.

0.0785 g Sbst.: 0.1680 g CO_2, 0.0460 g H_2O. — 0.1545 g Sbst.: 0.3440 g CO_2, 0.0900 g H_2O. — 0.1860 g Sbst.: 9.8 ccm N (19°, 736 mm).

$C_{19}H_{14}O_6N_2$. Ber. C 60.63, H 6.38, N 7.44.
Gef. » 60.47, 60.71, » 6.93, 6.47, » 7.28.

1-*p*-Tolyl-5-methyl-[pyrazol]-3.4.dicarbonsäureester,



Kocht man einen Theil [*p*-Toluidin-azo]-diacetbernsteinsäureester mit der achtzigfachen Menge Wasser 10 Stunden lang am Rückflusskühler, so wird Essigsäure abgespalten, die man leicht nach den bekannten Methoden in dem wässrigen Theil der Lösung nachweisen kann. Der zunächst ölig ausgeschiedene Dicarbonsäureester erstarrt nach längerem Stehen in der Kälte zu einer schwach gelb gefärbten Krystallmasse, schneller durch Einimpfen mit einem bereits gebildeten Krystallsplitter. 1-*p*-Tolyl-5-methyl-[pyrazol]-3.4-dicarbonsäureester, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, schmilzt bei 50°. Er ist leicht löslich in absolutem Alkohol, in Aether und Chloroform, schwer löslich in Ligroïn und giebt, in alkoholischer Lösung mittels Natrium reducirt, die Knorr'sche Pyrazolinreaction.

0.1520 g Sbst.: 0.3590 g CO_2, 0.0900 g H_2O. — 0.0530 g Sbst.: 5 ccm N (18°, 744 mm).

$C_{17}H_{20}O_4N_2$. Ber. C 64.55, H 6.32, N 8.86.
Gef. » 64.40, » 6.57, » 8.96.

1-*p*-Tolyl-5-methyl-[pyrazol]-3.4-dicarbonsäure.

Durch anhaltendes Kochen des 1-*p*-Tolyl-5-methyl-[pyrazol]-3.4-dicarbonsäureesters mit verdünnten Mineralsäuren wird der Körper verseift, wobei er aus der öligen Form langsam in die feste übergeht. Schneller gelangt man zu demselben Endresultat, wenn man anstatt der Mineralsäure verdünnte Aetzalkalien anwendet und zum Schluss die Dicarbonsäure mit Salzsäure ausfällt.

Sie ist in Alkohol ziemlich leicht, schwer löslich dagegen in Aether, Aceton, Benzol und Ligroïn. Aus verdünntem Spiritus umkrystallisirt, bildet sie kleine, feine Nädelchen vom Schmp. 246°.

0.1630 g Sbst.: 0.3590 g CO_2, 0.0630 g H_2O. — 0.1045 g Sbst.: 0.2285 g CO_2, 0.0475 g H_2O.

$C_{13}H_{12}O_4N_2$. Ber. C 60.00, H 4.61.
Gef. » 60.06, 59.89, » 4.63, 5.04.

Saures Silbersalz der
1-*p*-Tolyl-5-methyl-[pyrazol]-3.4-dicarbonsäure.

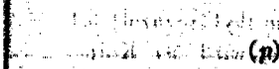
Die genannte Dicarbonsäure löst sich in genügend Ammoniakflüssigkeit mit Leichtigkeit auf. Lässt man den Ueberschuss des Lösungsmittels im Vacuum über Schwefelsäure verdampfen, so hinterbleibt eine in Wasser gut lösliche Ammoniumverbindung, aus der man durch doppelte Umsetzung mit Silbernitrat das entsprechende Silbersalz als einen weissen, sich in der Siedehitze schnell absetzenden Niederschlag erhalten kann. Er ist wenig lichtempfindlich und stellt nach den Ergebnissen der Analyse das saure Silbersalz dar, woraus rückwärts zu schliessen ist, dass auch das zur Fällung benutzte Ammoniumsalz das primäre Salz der Dicarbonsäure war. Was nun die Beantwortung der sich aufwerfenden Frage anbetrifft, an welches der beiden Carboxyle das Silberatom gebunden sein wird, so darf man a priori annehmen, dass es an dasjenige gekettet ist, welches am Kohlenstoff 4 des Pyrazolkerns sitzt. Denn erfahrungsgemäss trennen sich von der 1-Phenyl-3-methyl-[pyrazol]-4.5-, bezw. von der 1-Phenyl-5-methyl-[pyrazol]-3.4-Dicarbonsäure [1]) die in 3- und 5-Stellung befindlichen Carboxyle beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt viel leichter, als die an Kohlenstoff 4 sitzende saure Gruppe vom Kern los, und das heisst denn doch wohl nichts anderes, als dass die letztgenannte auch die stärkere gegenüber den beiden anderen sei.

0.3085 g Sbst.: 0.0905 g Ag.

$C_{13}H_{11}O_4N_2Ag$. Ber. Ag 29.42. Gef. Ag 29.81.

[1]) Bülow, diese Berichte 33, 3270.

1-*p*-Tolyl-5-methyl-[pyrazol].



Erhitzt man die 1-*p*-Tolyl-5-methyl-[pyrazol]-3.4-dicarbonsäure etwas über ihren Schmelzpunkt, so tritt lebhafte Kohlensäureentwickelung ein. Steigert man die Temperatur, nachdem die Hauptreaction zu Ende gegangen ist, bis zum Sieden der Flüssigkeit, so destillirt zwischen 270° und 280° ein schwach gelbliches Oel über, dem krystallinische Substanz beigemengt ist. Man trennt es von Letzterer durch Uebertreiben mit Wasserdämpfen, äthert dann den Vorlauf aus, trocknet die ätherische Lösung mittels Aetzkali und entfernt das Lösungsmittel durch Verdampfen. Zur weiteren Reinigung destillirt man das hinterbleibende Oel nochmals bei gewöhnlichem Druck. Die so gewonnene, stark riechende Base ist nur ganz schwach gefärbt und erstarrt selbst bei längerem Stehen in einer Kältemischung nicht.

0.1065 g Sbst.: 0.3000 g CO_2, 0.0065 g H_2O.

$C_{11}H_{12}N_2$. Ber. C 76.76, H 6.97.

Gef. » 76.81, » 6.93.

Platinchlorwasserstoffsaures 1-*p*-Tolyl-5-methyl-[pyrazol].

Fügt man zu einer mässig concentrirten, salzsauren Lösung der vorstehend charakterisirten Base Platinchlorid in geringem Ueberschuss hinzu, so scheidet sich nach kurzer Zeit das platinchlorwasserstoffsaure 1-*p*-Tolyl-5-methyl-[pyrazol] als gelber, schön krystallinischer Niederschlag aus, der sofort analysenrein ist. Das Salz enthält kein Krystallwasser, lässt sich aus Salzsäure umkrystallisiren und schmilzt bei 214° unter Zersetzung.

0.1270 g Sbst.: 0.0330 g Pt.

Ber. Pt 25.86. Gef. Pt 25.98.

1-*p*-Tolyl-5-methyl-[pyrazol]-4-monocarbonsäure.

Die oben erwähnte, bei der Destillation der 1-*p*-Tolyl-5-methyl-[pyrazol]-3.4-dicarbonsäure der öligen Base beigemengte krystallinische Substanz ist aller Wahrscheinlichkeit nach die 1-*p*-Tolyl-5-methyl-[pyrazol]-monocarbonsäure und zwar aus analogen, bereits früher angegebenen Gründen diejenige, deren Carboxyl in 4-Stellung steht.

Sie löst sich mit Leichtigkeit in ganz verdünnten, kohlensauren Alkalien und wird aus dieser Lösung — was charakteristisch für die Alphylpyrazolmonocarbonsäure ist — bereits durch Essigsäure wieder ausgefällt. Aether, Aceton, Alkohol, Chloroform, Eisessig und

Essigsäureester nehmen sie leicht in der Siedehitze auf, schwer löslich aber ist sie in Ligroïn und Wasser. Die Säure schmilzt bei 199–200°.

Leider stand uns von ihr so wenig Substanz zur Verfügung, dass nur eine Kohlenstoff-Wasserstoff-Analyse gemacht werden konnte. Das Zuviel an gefundenem Kohlenstoff ist einer geringen Beimengung von Base zuzuschreiben, nach der das Präparat deutlich roch.

0.1031 g Sbst.: 0.2549 g CO_2, 0.0546 g H_2O.

$C_{19}H_{19}O_2N_2$. Ber. C 66.7, H 5.6.
Gef. » 67.4, » 5.9.

[2-Naphtylamin-azo]-diacetbernsteinsäureester,



Die Herstellung der zur Kuppelung mit Diacetbernsteinsäureester benöthigten 2-Naphtalindiazoniumchloridlösung kann nicht nach der sonst gebräuchlichen Methode erfolgen, wegen der unverhältnissmässig grossen Menge des in Nebenreaction entstehenden [2-Naphtylamin-azo]-2-Naphtylamins. Wir verfahren deshalb auf folgende Weise, wodurch die Bildung dieses Productes so gut wie vollständig vermieden wird:

Man löst das in der 20-fachen Menge Wasser aufgeschlämmte 2-Naphtylamin durch Zusatz der gleichen Gewichtsmenge Salzsäure in der Wärme auf, lässt auf 0° abkühlen und giebt nun noch die berechnete Menge Salzsäure unter starkem Rühren hinzu, wobei sich das salzsaure Salz der Base in feinen Kryställchen abscheidet. Zur Erzielung einer glatten Diazotirung ist es weiterhin durchaus nothwendig, dass man die sehr gut gekühlte Natriumnitritlösung durch einige Tropfen Salzsäure mineralsauer macht. Titrirt man dann mit ihr das 2-Naphtylamin, bis Jodkaliumstärkepapier deutlich und momentan blau gefärbt wird, so erhält man eine Diazoniumlösung, die frei von Amidoazoverbindung ist.

55 ccm einer wie angegeben bereiteten, zweiprocentigen Diazoniumflüssigkeit lässt man in eine Lösung von 2 g Diacetbernsteinsäureester in 75 ccm Alkohol einlaufen und fügt soviel festes Natriumacetat hinzu, als nöthig ist, um die Salzsäure zu binden. Nach längerem Stehen im Eisschrank scheidet sich der [2-Naphtylamin-azo]-diacetbernsteinsäureester in röthlich-gelben, derben Krystallen ab, die für die Analyse aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden müssen.

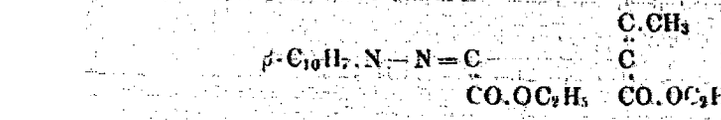
Der Ester schmilzt bei 108°, ist in den meisten gebräuchlichen organischen Flüssigkeiten löslich, wird von concentrirter Schwefel-

säure mit gelber Farbe aufgenommen und giebt die Bülow'sche Reaction nicht.

0.1555 g Sbst.: 0.3650 g CO_2, 0.0815 g H_2O.

$C_{27}H_{24}O_8N_2$. Ber. C 64.07, H 5.82.
Gef. » 64.01, » 5.79.

1-β-Naphtyl-5-methyl-[pyrazol]-3.4-dicarbonsäureester,

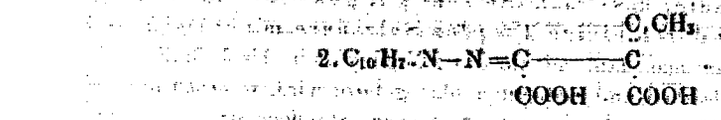


Analog dem [*p*-Toluidin-azo]-diacetbernsteinsäureester zersetzt sich auch der [2-Naphtylamin-azo]-diacetbernsteinsäureester durch anhaltendes Kochen mit Wasser unter Abspaltung von Essigsäure und Pyrazolringbildung. Der bei dieser Reaction gewonnene 1-β-Naphtyl-5-methyl-[pyrazol]-3.4-dicarbonsäurediäthylester scheidet sich als ein zunächst nur schwer zur Krystallisation zu bringendes Oel ab. Am besten gelangt man noch zum Ziel, wenn man es in Alkohol löst und äusserst vorsichtig so viel Wasser hinzugiebt, bis die nächsten Tropfen ölige Fällung hervorrufen würden; dann lässt man ruhig mehrere Tage lang stehen. Der Ester bildet, langsam auskrystallisirt, schöne, nahezu farblose, glänzende Blättchen, die bei 82° schmelzen. Mit metallischem Natrium in alkoholischer Lösung reducirt, giebt er die Knorr'sche Pyrazolinreaction; von allen gebräuchlichen, organischen Lösungsmitteln wird er verhältnissmässig leicht aufgenommen.

0.1075 g Sbst.: 0.2705 g CO_2, 0.0560 g H_2O.

$C_{20}H_{20}O_4N_2$. Ber. C 68.18, H 5.68.
Gef. » 68.55, » 5.76.

1-β-Naphtyl-5-methyl-[pyrazol]-3.4-dicarbonsäure,



Diese Säure entsteht auf dieselbe Weise und unter denselben Bedingungen, wie 1-*p*-Tolyl-5-methyl-[pyrazol]-3.4-dicarbonsäure aus dem ihr entsprechenden Ester, d. h. durch andauerndes Kochen mit verdünnten Mineralsäuren oder wässrigen Alkalien. Sie ist leicht löslich in schwachen primären und secundären kohlensauren Natronlösungen und wird wie alle Alphylpyrazoldicarbonsäuren aus ihren alkalischen Lösungen durch Essigsäurezusatz nicht, wohl aber durch Salzsäure ausgefällt. In Alkohol und Eisessig ist sie ziemlich gut, in den übrigen, gebräuchlichen, organischen Lösungsmitteln aber schwerer löslich; ihr Schmelzpunkt liegt bei 250°.

0.1095 g Sbst.: 0.2610 g CO_2, 0.0455 g H_2O. — 0.1255 g Sbst.: 0.2965 g CO_2, 0.0475 g H_2O.

$C_{16}H_{12}O_4N_2$. Ber. C 64.86, H 4.05.
Gef. » 64.92, 64.43, » 4.56, 4.20.

Zur Titration wurden 0.1440 g der Säure in 20 ccm Wasser von 40–50° suspendirt, einige Tropfen Phenolphtaleïnlösung hinzugegeben, dann vorsichtig soviel $^1/_{10}$-*n*.-Kalilauge zutropfen gelassen, bis die Rothfärbung nicht mehr verschwindet. Es wurden verbraucht 9.6 ccm.

$C_{16}H_{10}O_4N_2K_2$. Ber. K 20.96. Gef. K 20.69.

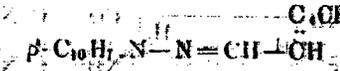
Primäres Silbersalz der 1-β-Naphtyl-5-methyl-[pyrazol]-3.4-dicarbonsäure.

Löst man die Dicarbonsäure in Ammoniakflüssigkeit und dampft die Lösung bis zum Verschwinden des überschüssig zugesetzten Ammoniaks über freier Flamme ein, so erhält man eine Lösung des primären Ammoniumsalzes, aus welcher, wenn sie mit Silbernitrat in der Siedehitze versetzt wird, das entsprechende Silbersalz als schwerer, weisser, verhältnissmässig lichtbeständiger Niederschlag ausfällt.

0.2220 g Sbst.: 0.0595 g Ag.

$C_{16}H_{11}O_4N_2Ag$. Ber. Ag 26.79. Gef. Ag 26.80.

1-β-Naphtyl-5-methyl-[pyrazol].



Es entsteht wie die beiden früher von uns beschriebenen Pyrazole, indem man zunächst die entsprechende Dicarbonsäure so lange über ihren Schmelzpunkt erhitzt, bis die Kohlensäureentwickelung fast aufgehört hat; dann steigert man die Temperatur langsam bis zum Siedepunkt der Base und destillirt Letztere nun schnell zwischen 320—330° über. 1-β-Naphtyl-5-methyl-[pyrazol] besitzt den specifischen, diesen Basen zukommenden Geruch, ist aber im Gegensatz zu den anderen, von uns dargestellten, nicht flüssig, sondern fest und schmilzt bei 65°. In seinen sonstigen Eigenschaften ähnelt es jenen.

0.1880 g Sbst.: 0.5560 g CO_2, 0.1000 g H_2O.

$C_{14}H_{12}N_2$. Ber. C 80.76, H 5.76.
Gef. » 80.63, » 5.90.

Platinchlorwasserstoffsaures 1-β-Naphtyl-5-methyl-[pyrazol].

Versetzt man die Lösung der Base in wässriger Salzsäure mit genügend Platinchloridlösung, so entsteht nach kurzer Zeit ein schön

krystallinischer, gelber Niederschlag des platinchlorwasserstoffsauren Salzes der Base; er enthält kein Krystallwasser und schmilzt bei 217°.

0.1455 g Subst. hinterlassen beim Glühen 0.0340 g Pt.

Ber. Pt 23.59. Gef. Pt 23.36.

558. Julius Tafel und Arthur Weinschenk: Ueber 3-Methyldesoxyxanthin und Desoxyheteroxanthin.

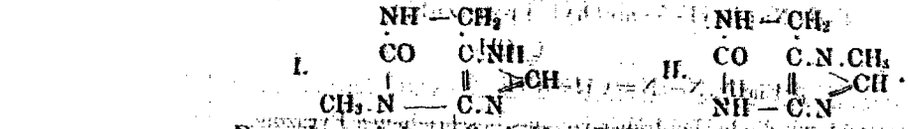
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 22. November.)

Wie das Caffein[1]) und Theobromin[2]) sind auch das 3-Methylxanthin und das Heteroxanthin den elektrolytischen Reductionen in schwefelsaurer Lösung zugänglich. Sie werden dabei nach der Gleichung

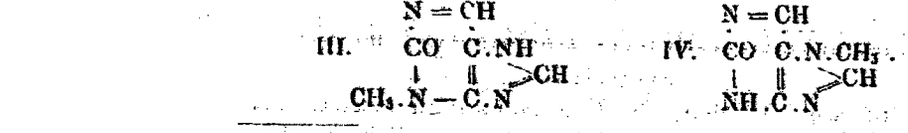
$$C_6H_6O_2N_4 + 4H = C_6H_8ON_4 + H_2O$$

reducirt. Die Reductionsproducte stimmen in ihren allgemeinen Eigenschaften mit dem Desoxytheobromin soweit überein, dass für sie von vornherein die folgenden Formeln wahrscheinlich werden, welche der für das Desoxytheobromin erwiesenen analog gebildet sind:



Darnach erscheinen die beiden Reductionsproducte als Monomethylderivate des 2-Oxy-1.6-dihydropurins. Für die Beurtheilung der constitutiven Bedingungen saurer Eigenschaften von Purinkörpern ist die Beobachtung von Interesse, dass wohl das 3-Methylderivat (I) ausgesprochen saure Eigenschaften zeigt, nicht aber das 7-Methylderivat (II). Dagegen bilden beide Körper, wie alle bisher untersuchten Desoxyxanthine, beständige Salze mit Mineralsäuren.

Analog der Ueberführbarkeit von Desoxytheobromin in 3.7-Dimethyl-2-oxypurin stand zu erwarten, dass man von den neuen Desoxykörpern durch geeignete Oxydation einerseits zu dem bisher unbekannten 3-Methyl-2-oxypurin (III), andererseits zu dem 7-Methyl-2-oxypurin (IV) gelangen könne.



[1]) Diese Berichte 32, 68. [2]) Diese Berichte 32, 3194.

Das Letztere hat Emil Fischer[1]) auf einem anderen, leicht gangbaren Wege, aus dem 7-Methyl-2-chlorpurin, dargestellt. Damit war die willkommene Möglichkeit geboten, die auf verschiedenen Wegen gewonnenen Substanzen eingehend mit einander zu vergleichen und so dem schon von dem Einen von uns[2]) durch Identificirung des Oxydationsproductes des Desoxytheobromins mit dem Methylirungsproduct des 7-Methyl-2-oxypurins gelieferten Beweis für die Constitution der Desoxyxanthine einen weiteren, mit grösserem Vergleichsmaterial durchgeführten anzureihen.

In der That gelingt die Eliminirung zweier Wasserstoffatome aus dem Molekül des Desoxyheteroxanthins leicht und glatt nach verschiedenen Methoden, und die Identität des Productes mit dem aus 7-Methyl-2-chlorpurin gewonnenen 7-Methyl-2-oxypurin ist zweifellos, sodass also die Richtigkeit der Formel II für das Desoxyheteroxanthin erwiesen ist.

Dagegen verläuft dieselbe Oxydation beim 3-Methyldesoxyxanthin weniger gut, und nur unter ganz bestimmten Bedingungen ist es gelungen, das 3-Methyl-2-oxypurin zu isoliren.

3-Methyldesoxyxanthin (3-Methyl-2-oxy-1.6-dihydropurin).

Das 3-Methylxanthin löst sich schon in der Kälte leicht in 50-proc. Schwefelsäure auf. Die Reduction einer solchen Lösung von der Concentration 100 g im Liter nahm im geschlossenen Apparat[3]) unter Verwendung präparirter Bleikathoden bei 120 Amp. Stromconcentration, 10 qdm Kathodenfläche pro Liter, bei 1—7° etwa 1½ Stdn. in Anspruch, und es wurden anstatt der für die oben gegebene Gleichung pro 10 g Substanz berechneten 2693 ccm 2430 ccm Wasserstoff verbraucht.

Wir haben dann 10 g 3-Methylxanthin[4]) in einem präparirten Bleibecher[5]) unter den gleichen Stromverhältnissen unter Kühlung von Anode und Kathode mit fliessendem Eiswasser reducirt. Nach etwa 1¼ Stdn. begann die Abscheidung einer rasch sich vermehrenden, farblosen Krystallmasse. Es wurde daher jetzt von Zeit zu Zeit mit einem Glasstabe umgerührt. Die Temperatur wurde zwischen 10° und 14° gehalten. Dann wurde von der Krystallmasse, welche aus fast reinem 3-Methyldesoxyxanthinsulfat bestand, abgesaugt. Das

[1]) Diese Berichte 31, 2554. [2]) Diese Berichte 32, 3205.

[3]) Vgl. diese Berichte 33, 2216.

[4]) Dieses Präparat, gleich wie das verwendete Heteroxanthin, ist uns von der Firma C. F. Böhringer & Söhne in Waldhof zur Verfügung gestellt worden.

[5]) Diese Berichte 33, 2223.

Letztere wog nach dem Auswaschen mit Alkohol und Trocknen 5 g. Die Mutterlauge wurde mit Wasser verdünnt, welches vorher zum Ausspülen des Bechers und Durchsaugen der Thonzelle benutzt war. Dann wurde der grösste Theil der Schwefelsäure durch längeres Stehenlassen mit reinem Barymcarbonat in der Kälte, der Rest durch vorsichtige Zugabe einer warmen Barythydratlösung zu der kalten Flüssigkeit entfernt. Das schwach gelblich gefärbte Filtrat vom schwefelsauren Baryt wurde im Vacuum aus dem Wasserbade auf etwa 30 ccm abdestillirt, wobei noch in der Wärme Krystallisation eintrat. Die nach einigem Stehen in der Kälte abfiltrirte bräunliche Krystallmasse wog 2.8 g. Sie wurde durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt. Aus der Mutterlauge dieser Krystallisation konnten nennenswerthe Mengen des Körpers nicht mehr gewonnen werden.

Das 3-Methyldesoxyxanthin krystallisirt aus der wässrigen Lösung mit 1 Molekül Krystallwasser, welches langsam im Vacuum über Schwefelsäure, rasch bei 100° entweicht.

0.1700 g Sbst.: 0.0184 g Verlust.

$C_6H_8ON_4$, H_2O. Ber. H_2O 10.59. Gef. H_2O 10.82.

Analyse der wasserfreien Substanz:

0.1610 g Sbst.: 0.2794 g CO_2. 0.0783 g H_2O. — 0.0719 g Sbst.: 22.95 ccm N (18.5°, 759 mm).

$C_6H_8ON_4$. Ber. C 47.36, H 5.26, N 36.84.
Gef. » 47.33, » 5.40, » 36.71.

Das wasserfreie 3-Methyldesoxyxanthin zersetzt sich, ohne zu schmelzen, bei 210 — 220° unter Braunfärbung, bei 270° bläht sich die Masse auf. Der Körper löst sich in etwa 10 Theilen heissen Wassers. In kaltem Wasser ist er bedeutend schwerer löslich (bei 20° 1 Theil in etwa 135 Theilen), sodass er fast ohne Verlust umkrystallisirt werden kann. Er krystallisirt aus heissem Wasser mit 1 Mol. Krystallwasser entweder in derben, vierseitigen Prismen mit schiefen Endflächen oder in feinen Nadeln. Erstere kommen vorzugsweise aus concentrirterer, Letztere aus verdünnterer Lösung heraus. In Alkohol ist die Substanz sehr schwer, in Chloroform nicht löslich. Eisessig löst den wasserfreien Körper schon in der Kälte auf. Nach kurzem Stehen scheidet sich jedoch aus der 10-procentigen Lösung ein krystallinischer Niederschlag, wohl das Acetat, aus.

Das 3-Methyldesoxyxanthin löst sich leicht sowohl in Mineralsäuren als, im Gegensatz zum Desoxyheteroxanthin, auch in verdünnten Alkalien. Dagegen wird es von Ammoniak nur schwer aufgenommen.

Die wässrige Lösung reagirt auf Lakmus vollkommen neutral, sie entfärbt Permanganatlösung sofort. Die einprocentige Lösung liefert mit Silbernitrat einen gallertartigen, farblosen Niederschlag,

der sich auf Zusatz von Salpetersäure sofort auflöst. Wenn die Lösung nicht allzu sehr verdünnt ist, scheiden sich aber daraus bald farblose mikroskopische Blättchen ab. Beim Erwärmen tritt wieder Lösung, gleichzeitig aber anscheinend Zersetzung ein, und beim Abkühlen krystallisirt dann nichts mehr aus. Ebensowenig wurde eine Krystallisation erzielt, als der ursprüngliche gallertartige Niederschlag mit überschüssigem Silbernitrat gekocht und die entstehende braune Fällung durch Erwärmen mit Salpetersäure gelöst wurde. (Unterschied vom Desoxyheteroxanthin.) Quecksilberchlorid erzeugt einen amorphen, in heissem Wasser löslichen Niederschlag. Derselbe löst sich bei Zusatz von Salzsäure schon in der Kälte vorübergehend auf. Bald aber scheiden sich aus dieser Lösung mikroskopische, schmale, meist sternförmig gruppirte Prismen ab. Kupfersulfat wird grün gefärbt. Beim Kochen wird die Farbe heller, und es bildet sich langsam ein gelbrother, undeutlich krystallinischer Niederschlag. Wismuthkaliumjodid auch bei starker Verdünnung ziegelrother, nicht deutlich krystallinischer Niederschlag.

Von den Salzen des 3-Methyldesoxyxanthins ist das in Wasser leicht lösliche, sauer reagirende Sulfat oben schon erwähnt. Es zeigte nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol einen auf die Formel $(C_6H_8ON_4)_2, H_2SO_4$ wenigstens annähernd stimmenden Schwefelsäuregehalt.

0.2880 g (im Vacuum getrocknete) Sbst.: 0.1670 g $BaSO_4$.

$(C_6H_8ON_4)_2, H_2SO_4$. Ber. SO_4 23.88. Gef. SO_4 23.16.

Das 3-Methyldesoxyxanthinpikrat fällt ohne Krystallwasser in gelben Prismen mit schiefen Endflächen aus, wenn eine warme, wässrige Lösung der Base mit Pikrinsäurelösung versetzt wird.

0.0916 g Sbst.: 20.3 ccm N (17.5°, 759 mm).

$C_{12}H_{11}O_8N_7$. Ber. N 25.72. Gef. N 25.63.

Das Pikrat löst sich erst in ungefähr 100 Theilen kochenden Wassers auf und ist in kaltem Wasser noch viel schwerer löslich. Beim Erhitzen über 200° zersetzt es sich unter Dunkelfärbung.

Das Chloroplatinat fällt aus der salzsauren Lösung der Base in kleinen Würfeln mit abgestumpften Ecken nieder.

3-Methyl-2-oxypurin.

Die Oxydation mit Bleisuperoxyd in Eisessiglösung, welche beim Desoxytheobromin und Desoxyheteroxanthin recht glatt zu den 2-Oxypurinderivaten führt, hat uns hier nur amorphe Producte geliefert, dagegen führte die Oxydation mit Brom in Eisessig zum Ziel.

1 g reines, bei 100° getrocknetes 3-Methyldesoxyxanthin wurde mit 20 ccm Eisessig übergossen. Das nach kurzem Stehen sich ab-

scheidende Acetat wurde durch gelindes Erwärmen und kräftiges Schütteln wieder gelöst, dann in Eis gekühlt, bis ein Theil des Eisessigs erstarrte, und 1.1 g trocknes Brom, in 10 ccm Eisessig gelöst, auf einmal zugegeben. Der Eisessig schmolz sofort. Die Temperatur stieg aber nur sehr wenig, während die anfangs gelbrothe Flüssigkeit reingelb wurde. Eine Probe dieser Lösung änderte schon nach 15 Minuten langem Stehen ihre Farbe auch beim Erwärmen nicht mehr. Nach ½ stündigem Stehen wurde der Eisessig im Vacuum bei 60° abdestillirt. Es blieb eine fein krystallinische, stellenweise grünlich gefärbte Salzmasse zurück (1.3 g). Aus diesem Producte, welches ohne Zweifel in der Hauptsache das Hydrobromat des 3-Methyl-2-oxypurins enthält, direct die freie Base herzustellen, ist uns nicht gelungen, wohl aber glückte ihre Isolirung auf dem Umweg über das Sulfat. Zu diesem Zwecke wurde aus der rothgelb gefärbten Lösung des Bromirungsproductes durch Silbersulfat das Brom genau ausgefällt und das farblose Filtrat im Vacuum eingeengt. Noch während des Eindampfens begann die Abscheidung eines schwer löslichen Sulfates, welches nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser rein war, und zwar wurden aus 1 g Desoxyproduct 0.45 g Sulfat erhalten. Zur Zersetzung desselben wurde die wässrige Lösung mit reinem Barythydrat völlig von Schwefelsäure befreit und das farblose Filtrat in einer Platinschale auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht. Die rückständige krystallinische Masse wurde mit kaltem, absolutem Alkohol ausgezogen und nach dem Trocknen bei 100° direct analysirt.

0.1089 g Sbst.: 0.1887 g CO_2, 0.0429 g H_2O.

$C_6H_6ON_4$. Ber. C 48.00, H 4.00.
Gef. » 46.00, » 4.37.

Die Base ist schon in kaltem Wasser recht leicht löslich, löst sich dagegen in kaltem Alkohol nur spurenweise und auch in heissem schwer. Aus der heissen, alkoholischen Lösung krystallisiren ungemein feine, haarförmige Nädelchen. Unser Material hat zur Wiederholung der Analyse mit umkrystallisirter Substanz nicht hingereicht, jedoch ist die Natur des Körpers durch die Analyse des Rohproductes, sowie durch die des Sulfats und Pikrats genügend festgestellt.

3-Methyl-2-oxypurinsulfat. — Die Darstellung dieses Salzes ist oben beschrieben. Es krystallisirt aus Wasser ohne Krystallwasser.

0.2004 g (bei 100° getrocknete) Sbst.: 0.1170 g $BaSO_4$.

$(C_6H_6ON_4)_2H_2SO_4$. Ber. SO_4 24.12. Gef. SO_4 24.05.

Das Salz löst sich erst in 10—11 Theilen siedenden Wassers und krystallisirt beim raschen Abkühlen in mikroskopischen, wetzsteinförmigen Blättchen mit starker Doppelbrechung. Auslöschrichtungen parallel der Längs- und Quer-Axe. Bei langsamerem

Krystallisiren erhält man schmale Platten neben prismatischen Formen. In Alkohol ist das Salz unlöslich.

Pikrat. Dasselbe fällt aus einer wässrigen Lösung der Base oder ihrer mineralsauren Salze bei Zusatz von Pikrinsäurelösung sofort krystallinisch aus. Es enthält kein Krystallwasser.

0.1529 g (bei 100° getrocknete) Sbst.: 0.2115 g CO_2, 0.0351 g H_2O. — 0.1114 g getrocknete Sbst.: 25.1 ccm N (17°, 750 mm).

$C_{12}H_9O_8N_7$. Ber. C 37.99, H 2.37, N 25.85.
Gef. » 37.77, » 2.55, » 25.73.

Das Salz löst sich in etwa 90 Theilen kochenden Wassers und krystallisirt beim Erkalten in charakteristischen, farrenkrautähnlichen Gebilden.

Die wässrige Lösung des Hydrobromats giebt mit Silbernitrat auch bei starker Verdünnung einen farblosen, flockigen, nicht deutlich krystallinischen Niederschlag, der sich beim Kochen bräunt, ohne in Lösung zu gehen, in verdünnter Salpetersäure aber leicht löslich ist.

Desoxyheteroxanthin (7-Methyl-2-oxy-1.6-dihydropurin).

Das Heteroxanthin löst sich in 50-procentiger Schwefelsäure nur beim Erwärmen in einer zur Reduction genügenden Menge, scheidet sich aber aus dieser Lösung beim Abkühlen nicht sofort wieder ab, sodass an ihr die Reduction gut vorgenommen werden kann. Die Letztere verläuft ganz besonders glatt bei niederer Temperatur und war im geschlossenen Apparat bei 9—11° unter den oben beim 3-Methylxanthin angegebenen Stromverhältnissen und Apparatdimensionen schon nach 2½ Stunden beendet, wobei allerdings nur 2290 ccm Wasserstoff verbraucht wurden, während sich für die in der Einleitung gegebene Gleichung 2693 ccm berechnen. Thatsächlich fand sich bei der Verarbeitung der Reductionsflüssigkeit stets etwas unverändertes Heteroxanthin vor, auch wenn die Reduction länger fortgesetzt wurde.

Letztere wurde mit 15 g Substanz in einem präparirten Bleibecher[1]) von 60 mm Weite unter Verwendung einer Thonzelle von 35 mm äusserem Durchmesser als Anodenraum mit 18 Ampère unter Kühlung des Bechers mit Kältemischung und der Anode mit fliessendem Eiswasser 2½ Stunden durchgeführt. Eine Abscheidung von Sulfat fand dabei nicht statt. Die Verarbeitung der Reductionsflüssigkeit geschah genau wie beim 3-Methylxanthin beschrieben. Schon während des Abdestillirens der schwefelsäurefreien Lösung schied sich in reichlicher Menge schwach braun gefärbtes Desoxyheteroxanthin ab. Im Ganzen wurden 66 pCt. der theoretisch möglichen Menge krystallisirtes Product gewonnen. Zur Reinigung wurde die Substanz in einem

[1]) Vergl. diese Berichte 33, 2223.

Aequivalent kalter Normalsalzsäure gelöst, wobei beigemengtes Heteroxanthin zurückbleibt und abfiltrirt wird. Bei Neutralisation der salzsauren Lösung mit Ammoniak erstarrt das Ganze zu einem Krystallbrei. Zur Analyse wurde diese Fällung noch aus heissem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisirt. Sie enthält kein Krystallwasser.

0.1517 g (bei 100° getrocknete) Sbst.: 0.2630 g CO_2, 0.0738 g H_2O. — 0.1053 g getrocknete Sbst.: 33.8 ccm N (19°, 754 mm).

$C_6H_8ON_4$. Ber. C 47.36, H 5.26, N 36.84.
Gef. » 47.21, » 5.40, » 36.59.

Das Desoxyheteroxanthin zersetzt sich, ohne zu schmelzen, unter allmählicher Braunfärbung bei 260—264°. Es löst sich in etwa 11 Theilen kochenden Wassers und krystallisirt daraus beim Erkalten in farblosen, wohlausgebildeten Prismen oder auch mehr tafelförmigen Krystallen fast vollkommen aus. Bei 18° braucht 1 Theil 257 Theile Wasser zur Lösung. Aethyl- und Methyl-Alkohol nehmen geringe Mengen der Base auf, dagegen ist dieselbe in Aether, Benzol, Chloroform und Ligroïn unlöslich.

In verdünnten Alkalien, z. B. warmer 10-procentiger Natronlauge[1]), löst sich die Substanz nicht leichter auf als in Wasser; dagegen wird sie von verdünnten Mineralsäuren leicht gelöst und durch Alkalien oder Ammoniak wieder gefällt.

Die wässrige Lösung des Desoxyheteroxanthins reagirt auf Lakmus ganz schwach alkalisch, auf Curcuma neutral.

Silbernitrat fällt aus der Lösung der Base einen farblosen Niederschlag in kleinen Nädelchen, leicht löslich in Salpetersäure. Wird derselbe mit überschüssigem Silbernitrat gekocht und die gebildete braune Abscheidung durch Zugabe von Salpetersäure in Lösung gebracht, so bilden sich in der farblosen Flüssigkeit rasch reichliche Mengen dünner Prismen, welche den gleichen Habitus zeigen wie die aus 7-Methyl-2-oxypurin mit Silbernitrat und Salpetersäure gewonnenen Krystalle. Löst man umgekehrt den weissen Niederschlag in verdünnter Salpetersäure auf und kocht, so scheidet sich nichts ab. Es scheint also das Dexoxyderivat wohl durch Silbernitrat, nicht aber durch Salpetersäure in das 7-Methyl-2-oxypurin übergeführt zu werden.

Quecksilberchlorid erzeugt sofort einen weissen, flockigen Niederschlag, der rasch krystallinisch wird und unter dem Mikroskop als ein Haufwerk feiner Nädelchen erscheint. Derselbe ist auch in heissem Wasser schwer löslich, in Salzsäure leicht löslich.

[1]) Aus der heiss gesättigten Lösung in 10-procentiger Natronlauge krystallisirt beim Erkalten die Substanz unverändert wieder aus.

Wismuthkaliumjodid giebt einen flockigen, rothbraunen Niederschlag, der sich beim Erwärmen schwer auflöst. Er entsteht auch noch in sehr verdünnter Lösung.

Salze des Desoxyheteroxanthins.

Das Hydrochlorat wurde durch Lösen des Desoxykörpers in einem Aequivalent starker Salzsäure und Fällen mit Alkohol in kleinen, schief abgeschnittenen Prismen ohne Krystallwasser erhalten, deren Chlorgehalt aber stets um fast 1 pCt. niedriger gefunden wurde, als er der Formel $C_6H_5ON_4$, HCl entspricht. Das Salz ist in Wasser leicht löslich.

Das Sulfat, in analoger Weise dargestellt, bildet kleine, krystallwasserfreie Nädelchen und ist ebenfalls in Wasser leicht löslich.

0.2000 g (bei 100° getrocknete) Sbst.: 0.1155 g $BaSO_4$.

$(C_6H_5ON_4)_2H_2SO_4$. Ber. SO_4 23.88. Gef. SO_4 23.83.

Desoxyheteroxanthinpikrat. Dasselbe fällt aus der kalt gesättigten wässrigen Lösung der Base durch überschüssige Pikrinsäure nach kurzer Zeit in gelben, wasserfreien Nädelchen aus und wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt.

0.1128 g (bei 100° getrocknete) Sbst.: 25.15 ccm N (18.5°, 757 mm).

$C_{12}H_{11}O_8N_7$. Ber. N 25.72. Gef. N 25.50.

Das Salz löst sich in etwa 95 Theilen kochenden Wassers und krystallisirt daraus beim Erkalten fast vollständig in langen Nadeln, welche sich unter dem Mikroskop als Prismen mit scharf ausgebildeten Flächen erweisen.

7-Methyl-2-oxypurin.

Oxydation mit Bleisuperoxyd. — 1.2 g Desoxyheteroxanthin wurden in 24 ccm Eisessig gelöst und bei 50° allmählich 2 g Bleisuperoxyd unter Schütteln zugesetzt. Letzteres löste sich bis auf einen geringen Rest glatt auf, wobei die Lösung sich stark gelb färbte. Sie wurde filtrirt und der Eisessig im Vacuum abdestillirt. Der zur Trockne verdampfte Rückstand wurde von kaltem Wasser schwer, von heissem leichter zu einer trüben rothen Lösung aufgenommen. Beim Erkalten schieden sich bald 0.8 g roth gefärbte, bleifreie Krystalle ab. Aus der Mutterlauge wurden nach Entfernung des Bleies mittels Schwefelwasserstoffs weitere 0.1 g eines roth gefärbten, krystallinischen Productes erhalten. Dieses Rohproduct wurde unter Zusatz von Thierkohle aus heissem Wasser umkrystallisirt und so 0.5 g reines und farbloses 7-Methyl-2-oxypurin erhalten, welches bei 100° noch 1 Molekül Krystallwasser zurückhält und dasselbe bei 130° verliert.

0.4434 g Sbst.: 0.0485 g Verlust.

$C_6H_6ON_4, H_2O$. Ber. H_2O 10.71. Gef. H_2O 10.93.

0.1172 g wasserfreie Sbst.: 0.2068 g CO_2, 0.0467 g H_2O.

$C_6H_6ON_4$. Ber. C 48.00, H 4.00.

Gef. » 48.12, » 4.42.

Oxydation mit Brom. — Wird Desoxyheteroxanthin in 10-procentiger Eisessiglösung mit 1.1 Theilen Brom, ebenfalls in 10-procentiger Eisessiglösung, versetzt, so verschwindet die Farbe des Broms rasch; anfangs bleibt die Flüssigkeit klar, später trübt sie sich und scheidet einen harzigen, rothgelben Niederschlag in reichlicher Menge ab, welcher beim Erwärmen dünnflüssig und hellgelb wird. Durch Zusatz des doppelten Volumens Aether wurden noch weitere Mengen desselben ausgefällt, nach einigem Stehen die fast farblose ätherische Lösung abgegossen, der Niederschlag noch mehrmals mit Aether verrieben und in wenig warmem Wasser gelöst. Aus dieser Lösung fällt auf Zusatz von essigsaurem Natrium oder beim Neutralisiren mit Alkali sofort ein krystallinisches, aber ziemlich gefärbtes Product aus, welches erst durch nochmaliges Lösen in Alkali und Fällen mit Säuren und schliesslich durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt werden muss. Es zeigt sich dann in jeder Beziehung mit dem durch Oxydation mit Bleisuperoxyd erhaltenen Körper identisch.

Vergleichung des 7-Methyl-2-oxypurins aus Desoxyheteroxanthin und aus 7-Methyl-2-chlorpurin. — Das 7-Methyl-2-oxypurin wurde genau nach der von Emil Fischer angegebenen Methode aus 7-Methyl-2.6-dichlorpurin[1]) gewonnen und in das 7-Methyl-2-oxypurin übergeführt. Letzteres wurde durch Fällen der alkalischen Lösung mit Essigsäure und schliesslich durch Umkrystallisiren gereinigt.

Wir haben an beiden Präparaten die Löslichkeit in kochendem Wasser annähernd bestimmt und fanden für die wasserfreien Substanzen übereinstimmend 1:11.5 (Fischer: 10—15 Theile).

Beide Präparate zeigten weiter genau übereinstimmendes Verhalten gegen Goldchlorid, Silbernitrat und Salpetersäure, sowie gegen Barytlösung, sodass an ihrer Identität kein Zweifel bestehen kann. Hiermit ist für das Desoxyheteroxanthin zwischen den beiden möglichen Formeln:



und

zu Gunsten der ersteren entschieden, denn nur nach ihr ist die Entstehung eines 2-Oxypurins bei der Aboxydation zweier Wasserstoffatome erklärlich. Das Resultat steht also mit dem beim Desoxytheobromin gefundenen im Einklang.

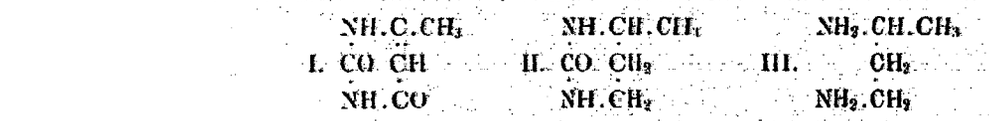
[1]) Diese Berichte 31, 2554.

559. Julius Tafel und Arthur Weinschenk: Elektrolytische Reduction des Methyluracils.

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

(Eingegangen am 22. November.)

Die elektrolytische Reduction des Methyluracils (I) in schwefelsaurer Lösung vollzieht sich leicht, und zwar werden dabei für jedes Molekül etwa 6 Atome Wasserstoff verbraucht, was auf die Entstehung von Methyltrimethylenharnstoff (II) deutet.



Thatsächlich lässt sich aus dem Reactionsproduct dieser Methyltrimethylenharnstoff isoliren. Daneben aber enthält dasselbe in reichlicher Menge das Sulfat eines stark basischen Körpers, der sich als ein bisher unbekanntes Isomeres des Putrescins erwies. Dasselbe Diamin konnten wir, neben Kohlensäure, durch Spaltung des Methyltrimethylenharnstoffs mit Säuren erhalten, sodass an seiner Natur als 1.3-Diaminobutan (III) nicht zu zweifeln ist. Die elektrolytische Reduction des Methyluracils, des Condensationsproductes von Harnstoff und Acetessigester, eröffnet also einen verhältnissmässig einfachen Weg, um von Letzterem zum entsprechenden Diamin mit vier Kohlenstoffatomen zu gelangen[1]), und sie lässt sich durch eine einfache Modification des Verfahrens (s. unten) zu einer ergiebigen Darstellungsmethode dieses 1.3-Diamins gestalten.

Reduction des Methyluracils.

Das Methyluracil löst sich, wenn auch langsam, in 50-procentiger Schwefelsäure in einer zur Durchführung der Reduction genügenden Menge auf, ohne dass sich beim Stehen etwas abscheidet, während in einer concentrirten Lösung in 60-procentiger Schwefelsäure bald Krystallisation, wahrscheinlich des Sulfats, eintritt. Verdünntere Schwefelsäure löst Methyluracil nur schwer.

Reduction im geschlossenen Apparat[2]).

1. Präparirte Bleikathode, Anfangsconcentration 100 g im Liter; 50-procentige Schwefelsäure; Stromconcentration 120 Ampère; Kathode 10 qdm pro Liter; Temperatur 7—9°; Anodenflüssigkeit 50-procentige Schwefelsäure: Anfängliche Stromausbeute 94 pCt. Dauer 2½ Stdn.

[1]) Vgl. auch die folgende Abhandlung.

[2]) Vgl. diese Berichte 33, 2209.

Wasserstoffverbrauch von 10 g Substanz 5270 ccm, während die Annahme, dass ein Molekül Methyluracil 6 Atome Wasserstoff verbraucht, für 10 g Substanz 5319 ccm verlangt.

2. Stromconcentration 150 Ampère; Kathode 5 qdm pro Liter; Temperatur 48—50°; sonst dieselben Bedingungen; Anfängliche Stromausbeute 86 pCt.; Dauer 2½ Stunden; Wasserstoffverbrauch 5415 ccm.

Ein Versuch, das Methyluracil unter gleichen Bedingungen mit einer Platinkathode zu reduciren, ergab ein vollkommen negatives Resultat, ebenso die Verwendung einer amalgamirten Bleikathode, sodass also die Reduction des Methyluracils ähnlich empfindlich zu sein scheint, wie die des Caffeïns.

Die Reduction grösserer Mengen haben wir in präparirten Bleibechern[1]) als Kathoden und im Uebrigen unter analogen Bedingungen, wie im geschlossenen Apparat sowohl zwischen 15—20° als etwa bei 50° durchgeführt und einen wesentlichen Unterschied in den Producten nicht gefunden. Die Reductionsflüssigkeit wurde mit Baryumcarbonat vom grössten Theil der freien Schwefelsäure befreit und dann mit Barythydrat neutralisirt. Die Flüssigkeit färbte sich dabei etwas gelblich. Sie wurde vom Baryumsulfat abfiltrirt und im Vacuum zur Trockne abdestillirt, wobei eine hellbraune, halbfeste Masse zurückblieb, deren Menge etwas über zwei Drittel des Ausgangsmaterials betrug. Dieser Rückstand ist in Chloroform nur zu etwa einem Drittel löslich, er wurde daher mehrmals mit Chloroform ausgekocht. Ungelöst bleibt, neben amorphen Producten, das Sulfat des Diaminobutans, während der Methyltrimethylenharnstoff, ebenfalls von schlecht krystallisirenden und auch die Krystallisation des Harnstoffs hindernden Substanzen begleitet, in Lösung geht.

Methyltrimethylenharnstoff.

Wird die oben erwähnte Chloroformlösung mit Kaliumcarbonat getrocknet und dann im Vacuum verdunsten gelassen, so krystallisirt unter Umständen ein Theil des Harnstoffs direct aus und wird durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol rein erhalten. Sicherer und in besserer Ausbeute erhält man ein krystallisirtes Product, wenn man den Chloroformextract in einer evacuirten Retorte im Luftbade mehrere Stunden auf 180—200° erhitzt, wobei der Harnstoff als wenig gefärbte Krystallmasse sublimirt. Aus 9 g Extract wurden 6.2 g krystallisirtes Sublimat erhalten, während eine pechartige Masse zurückblieb, aus welcher sich nichts weiter isoliren liess.

Dieses Verhalten lässt auch die Annahme zu, dass das primär entstehende, schlecht krystallisirende Product einen Körper enthalte welcher erst bei höherer Temperatur in den Methyltrimethylenharn

[1]) Vgl. diese Berichte 33, 2223.

stoff übergeht. Das Auftreten von Wasserdämpfen bei der Sublimation haben wir nicht constatirt, doch kann sich dasselbe bei dem langsamen Verlauf der im Vacuum ausgeführten Operation der Beobachtung entzogen haben.

Das Sublimat wurde gepulvert und zunächst mit kleinen Mengen kaltem Alkohol ausgezogen, wobei es vollkommen farblos wird. Es wurde dann durch einmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol rein erhalten, sodass sich bei nochmaligem Umkrystallisiren der Schmelzpunkt nicht mehr erhöhte.

0.1567 g Sbst.: 0.3029 g CO_2, 0.1233 g H_2O. — 0.1580 g Sbst.: 0.3032 g CO_2, 0.1243 g H_2O. — 0.1796 g Sbst.: 39.1 ccm N (19°, 739.5 mm).

$C_5H_{10}ON_2$. Ber. C 52.63, H 8.77, N 24.56.
Gef. » 52.72, 52.34, » 8.74, 8.74, » 24.34.

Der Methyltrimethylenharnstoff schmilzt ohne Zersetzung zwischen 200° und 202° (uncorr.). Kleine Mengen lassen sich unter gewöhnlichem Druck unzersetzt sublimiren. Der Harnstoff ist schon in kaltem Wasser sehr leicht löslich. Die Lösung reagirt neutral. Auch heisser Alkohol nimmt die Substanz leicht auf, und aus der concentrirten Lösung krystallisiren kleine Prismen. Aus der kalt gesättigten alkoholischen Lösung scheiden Essigester und Aether weitere Mengen der Substanz ab. Der Methyltrimethylenharnstoff scheint gegen kochendes Alkali und Barythydratlösung beständig zu sein, wenigstens spalten dieselben keine flüchtige Base ab. Selbst nach dem Erhitzen mit Barytwasser im geschlossenen Rohr auf 130° konnten nur Spuren einer flüchtigen Base abdestillirt werden. Auch beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 140° tritt keine Spaltung des Harnstoffs unter Kohlensäureentwickelung ein, und erst bei 200° konnten wir eine solche erzielen. Denselben Erfolg hat Erhitzen mit 40-procentiger Schwefelsäure auf 200—220°, während Kochen mit 80-procentiger Schwefelsäure nur ganz geringe Mengen zur Spaltung brachte.

Pikrat des Methyltrimethylenharnstoffs. — Die Verbindung wird beim Versetzen der wässrigen Lösung des Harnstoffs mit Pikrinsäurelösung in gelben Blättchen gefällt. Sie löst sich in heissem Wasser schwer und krystallisirt beim Erkalten ohne Krystallwasser wieder aus.

0.1428 g Sbst.: 25.6 ccm N (20°, 754 mm).

$C_{11}H_{13}O_8N_5$. Ber. N 20.40. Gef. N 20.31.

Spaltung des Methyltrimethylenharnstoffs mit Salzsäure. Ein Theil Harnstoff wurde mit 5 Theilen concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr 4 Stunden lang auf 200° erhitzt. Beim Oeffnen zeigte sich kräftiger Druck im Rohr, und es entwich Kohlensäure. Die farblose Flüssigkeit wurde zur Trockne verdampft und dann mit concentrirter Kalilauge destillirt. Aus dem Destillat

wurde durch Pikrinsäure das charakteristische Pikrat des 1.3-Diaminobutans in einer dem angewendeten Harnstoff etwa gleichen Menge gefällt.

0.1855 g Sbst.: 33.3 ccm N (17.5°, 752 mm).

$C_{16}H_{18}O_{14}N_8$. Ber. N 20.51. Gef. N 20.45.

Die Spaltung mit 30-procentiger Schwefelsäure verläuft ganz ähnlich. Doch färbt sich dabei die Lösung etwas braun.

1.3-Diaminobutan.

Der oben erwähnte chloroformunlösliche Theil des Rohproductes der elektrolytischen Reduction von Methyluracil löst sich in wenig Wasser fast völlig zu einer dunkelbraunen öligen Flüssigkeit. Sie wurde mit sehr concentrirter Kalilauge versetzt und aus dem Oelbade destillirt. Es ging eine ölige, schwach gelblich gefärbte, stark alkalische, Kork und Kautschuk corrodirende Flüssigkeit von piperidinähnlichem Geruch über. Ein Theil derselben wurde mit Normalsalzsäure titrirt. Das Resultat ergab, dass die Lösung etwa 13 pCt. vom angewendeten Methyluracil an freiem Diamin enthielt (übereinstimmend bei mehreren, unter verschiedenen Bedingungen ausgeführten Reductionen). Ein Auftreten von Ammoniak wurde bei dieser Destillation niemals beobachtet. Das gesammte Destillat wurde mit Salzsäure neutralisirt und auf das Hydrochlorat verarbeitet.

Die Ausbeute an Diamin lässt sich wesentlich erhöhen, wenn man das gesammte Rohproduct der Reduction des Methyluracils in concentrirter Salzsäure löst und im geschlossenen Rohr 6 Stunden auf 200° erhitzt, wobei reichliche Mengen von Kohlensäure auftreten. Die dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit wird von braunen Flocken filtrirt, nach dem Verdünnen mit Thierkohle behandelt, zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Alkali destillirt. Das Destillat giebt dann bei der Titration einen Diamingehalt von etwas über 30 pCt. des angewendeten Methyluracils. Damit wird die elektrolytische Reduction des leicht bereitbaren Methyluracils zu einer ergiebigen Darstellungsmethode des 1.3-Diaminobutans. Statt mit concentrirter Salzsäure kann man auch mit 30-procentiger Schwefelsäure im Rohr erhitzen, wobei allerdings ziemlich viel mehr amorphe unlösliche Substanzen entstehen, als beim Erhitzen mit Salzsäure, aber die Ausbeute an Diamin ungefähr dieselbe bleibt. Man kann dann so verfahren, dass man aus der ursprünglichen sauren Reactionsflüssigkeit nur soviel Schwefelsäure mit Baryt oder Kalk entfernt, dass sie noch die dreifache Menge des Methyluracils an Schwefelsäure enthält, dann soweit einengt, dass auf 1 g verwendetes Methyluracil 10 ccm treffen und nun im geschlossenen Rohr erhitzt.

Das 1.3-Diaminobutan wird aus dem Hydrochlorat durch Destillation mit Kali oder Kalk als farbloses, leicht bewegliches Oel gewonnen.

0.2210 g Sbst.: 0.4515 g CO_2, 0.2732 g H_2O.

$C_4H_{12}N_2$. Ber. C 54.54, H 13.63.
Gef. » 54.84, » 13.52.

Die Base siedet unter einem Druck von 738 mm Quecksilber bei 140.5—141.5° (*uncorr.*). Sie hat ungefähr das specifische Gewicht 0.86 und erstarrt auch in einer Kältemischung nicht. Sie raucht an der Luft. Die wässrige Lösung liefert mit Pikrinsäure bei grosser Verdünnung einen krystallinischen Niederschlag des Pikrates. **Quecksilberchlorid** erzeugt in derselben eine farblose amorphe Fällung, welche sich in Salzsäure auflöst. In **Silbernitratlösung** wird durch überschüssige Basenlösung keine Fällung erzeugt. **Chlorsilber** wird von der Basenlösung aufgenommen.

1.3-Diaminobutanhydrochlorat. Das Salz bleibt beim Abdampfen der mit Salzsäure neutralisirten Lösung der Base als farbloser Syrup zurück, welcher theilweise direct krystallisirt und beim Behandeln mit Alkohol und Aether reichliche Mengen krystallisirtes Salz liefert.

0.1913 g (bei 100° getrocknete) Sbst.: 0.3470 g AgCl.

$C_4H_{12}N_2$, 2HCl. Ber. Cl 44.10. Gef. Cl 44.16.

Das Hydrochlorat schmilzt bei 170—172°. Bei höherem Erhitzen zersetzt es sich unter Bildung pyridinartig riechender Dämpfe. In Wasser löst sich das Salz ausserordentlich leicht und zerfliesst an feuchter Luft langsam. In Alkohol ist es schwer löslich. Es krystallisirt in Nadeln. Die wässrige Lösung liefert mit **Platinchlorid** eine Krystallisation von derben, schief abgeschnittenen Prismen.

1.3-Diaminobutanpikrat. Dieses für die Base sehr charakteristische Salz fällt auch aus verdünnter Lösung der Letzteren durch Pikrinsäure aus und wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt.

0.1698 g (im Vacuum getrocknete Sbst.: 0.2204 g CO_2, 0.0594 g H_2O). — 0.1202 g (im Vacuum getrocknete) Sbst.: 22.1 ccm N (18.5°, 736.5 mm).

$C_{16}H_{18}O_{14}N_8$. Ber. C 35.17, H 3.29, N 20.51.
Gef. » 35.35, » 3.29, » 20.53.

Das Salz verpufft beim Erhitzen. Es löst sich in etwa 65 Theilen siedendem Wasser und krystallisirt beim Erkalten in grossen, derben, oft centimeterlangen, goldgelben Prismen ohne Krystallwasser wieder aus.

Diese Schwerlöslichkeit lässt das Pikrat zur Reindarstellung der Base sehr geeignet erscheinen; doch stösst der Versuch, aus ihm

wieder reine Base zu gewinnen, auf Schwierigkeiten, weil das Salz auch beim Kochen mit verdünnten Alkalien oder Barytwasser nur Spuren von flüchtigen Basen übergehen lässt und bei der Destillation mit sehr concentrirter Natronlauge gleichzeitig Zersetzungsproducte der Pikrinsäure entweichen. Dagegen gelingt es leicht, aus dem Pikrat das Hydrochlorat zu bereiten, wenn man dasselbe mit 20-procentiger Salzsäure übergiesst und die abgeschiedene Pikrinsäure ausäthert. Beim Abdampfen der Lösung hinterbleibt dann noch etwas gelblich gefärbtes Hydrochlorat.

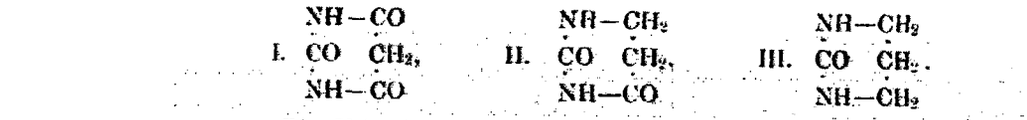
560. Julius Tafel und Arthur Weinschenk: Elektrolytische Reduction von Barbitursäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 22. November.)

Die Barbitursäure (Malonylharnstoff) (I) lässt sich in verdünnt schwefelsaurer Lösung sehr glatt reduciren, und zwar führt die Reduction zu zweierlei Producten von den Formeln $C_4H_6O_2N_2$ und $C_4H_8ON_2$, von denen das letztere identisch ist mit dem von Emil Fischer und Koch[1]) durch Erhitzen von Trimethylendiamin und Diäthylcarbonat dargestellten Trimethylenharnstoff (III).

Für den erstgenannten Körper ergiebt sich aus der Entstehungsweise mit Sicherheit die Formel II, nach welcher derselbe als Hydrouracil erscheint, und mit welcher seine Eigenschaften gut in Uebereinstimmung stehen.



I. $\begin{matrix} NH-CO \\ CO \quad CH_2, \\ NH-CO \end{matrix}$ II. $\begin{matrix} NH-CH_2 \\ CO \quad CH_2, \\ NH-CO \end{matrix}$ III. $\begin{matrix} NH-CH_2 \\ CO \quad CH_2. \\ NH-CH_2 \end{matrix}$

Die Ueberführbarkeit des Malonylharnstoffs[2]) in Trimethylenharnstoff bietet in Verbindung mit der Spaltbarkeit solcher cyclischer Harnstoffe in Diamine und Kohlensäure (vergl. die vorhergehende Abhandlung) einen einfachen Weg von der Malonsäure (Propandisäure) zum 1.3-Diaminopropan dar.

Darstellung der Barbitursäure. Wir haben die Barbitursäure nach der von Arthur Michael[3]) angegebenen Methode durch Einwirkung von Harnstoff auf Natriummalonsäureester in alkoholischer

[1]) Ann. d. Chem. 232, 224.

[2]) Die Reduction einiger analoger Ureïde wird zur Zeit im hiesigen Institute bearbeitet. Tafel.

[3]) Journ. f. prakt. Chem. 35, 456.

Lösung dargestellt, haben aber dabei mehrfach constatirt, dass zur Erzielung einer irgend erheblichen Ausbeute an Barbitursäure längeres Kochen der beim Zusammengeben der alkoholischen Lösungen von Harnstoff und Natriummalonsäureester entstehenden breiigen Masse nothwendig ist; unterbleibt dasselbe, so scheidet sich beim Lösen des abfiltrirten Niederschlags in Wasser öliger Malonsäureester ab. Aber auch nach 7-stündigem Kochen der alkoholischen Lösung am Rückflusskühler lieferte das abgeschiedene Natriumsalz bei der Zersetzung mit Salzsäure die Barbitursäure nur in einer Ausbeute von etwa 45 pCt. der theoretisch möglichen Menge.

Reduction von Barbitursäure.

Die Barbitursäure löst sich in 50-procentiger Schwefelsäure beim Erwärmen ziemlich leicht auf, und aus einer solchen Lösung von der Concentration 100 g im Liter scheidet sich beim Abkühlen auf 0° direct nichts aus. Zu den Reductionsversuchen wurde stets die frisch bereitete Lösung verwendet. Einige Versuche im geschlossenen Apparat, welche analog ausgeführt wurden, wie in der vorhergehenden Abhandlung beim Methyluracil beschrieben, lassen darauf schliessen, dass bei niederer Temperatur der Wasserstoffverbrauch ein wesentlich kleinerer ist als bei höherer Temperatur. In allen Fällen lag derselbe zwischen der für 4 und für 6 Atome Wasserstoff pro Molekül berechneten Menge. Dem eben erwähnten Befund entspricht die Beobachtung, dass in einer bei 0—18° durchgeführten Operation hauptsächlich Hydrouracil gebildet wurde, während bei 40—50° der Trimethylenharnstoff vorzuwalten scheint. Bei Versuchen in grösserem Maassstabe in offenen Apparaten haben wir vorgezogen bei mittlerer Temperatur (16—21°) zu arbeiten, weil dabei die Bildung amorpher Substanzen vermieden wird, deren Anwesenheit unter den Producten der Reduction bei höherer Temperatur die Reindarstellung der beiden oben genannten Substanzen wesentlich erschwert.

Die Verarbeitung des Reductionsproductes geschah zunächst ganz wie beim Methyluracil beschrieben ist. Die mit Barythydrat genau neutralisirte Lösung war gelblich gefärbt und schwefelsäurefrei. Sie wurde im Vacuum aus dem Wasserbad zur Trockne abdestillirt und hinterliess einen schwach gefärbten krystallinischen Rückstand (aus 12 g Barbitursäure 10 g). Dieses Rohproduct kann aus Alkohol direct umkrystallisirt werden, und es werden dann anscheinend einheitliche Krystallisationen erhalten, welche nicht ganz scharf schmelzen und bei verschiedenen Operationen verschiedene Schmelzpunkte (244° und 252°) zeigten. Die Analyse eines solchen Productes ergab Werthe, welche zwischen den für $C_4H_6O_2N_2$ und $C_4H_8ON_2$ berechneten lagen. Durch vorsichtige Sublimation konnte aus diesem Product der Trimethylenharnstoff vom Schmp. 260° in geringer Menge erhalten werden.

Es liegt also in der Substanz offenbar ein Gemenge von Trimethylenharnstoff und Hydrouracil vor. In der That kann aus ihm das Letztere durch Digeriren mit kaltem Wasser isolirt werden. Aus der wässrigen Mutterlauge dagegen lässt sich durch Pikrinsäure das schwer lösliche Pikrat des Trimethylenharnstoffs fällen.

Hydrouracil.

10 g des eben erwähnten Gemenges der Reductionsproducte wurden mit 25 ccm kaltem Wasser längere Zeit digerirt und dann abgesaugt. Es blieben 4.8 g Hydrouracil zurück, welches durch einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle rein erhalten wurde.

0.1256 g (bei 100° getrocknete) Sbst.: 0.1926 g CO_2, 0.0571 g H_2O. — 0.1248 g (bei 100° getrocknete) Sbst.: 27.5 ccm N (21.5°, 749 mm).

$C_4H_6O_2N_2$. Ber. C 42.10, H 5.26, N 24.56.
Gef. » 41.82, » 5.13, » 24.68.

Das Hydrouracil schmilzt bei 274° (uncorr.) und sublimirt in kleiner Menge bei höherem Erhitzen unzersetzt. Es löst sich in etwa 5 Theilen siedendem Wasser auf und krystallisirt daraus beim Erkalten zum weitaus grössten Theil in nicht sehr regelmässigen, viereckigen Platten. In heissem Alkohol ist die Substanz viel schwerer löslich als in Wasser, etwas leichter in heissem Methylalkohol, nur ganz wenig in Chloroform, Essigester und Aceton.

Das Hydrouracil hat keine basischen Eigenschaften, sodass es aus einer alkoholischen Pikrinsäurelösung unverändert umkrystallisirt werden kann. Verdünnte Salzsäure nimmt es nicht sichtlich leichter auf als Wasser.

Dagegen ist das Hydrouracil eine Säure. Es löst sich zwar nicht oder nur schwer in Ammoniak, leicht dagegen in Natronlauge und Barytwasser. Bei Neutralisation dieser Lösung mit Salzsäure oder Einleiten von Kohlensäure scheidet sich das Hydrouracil wieder aus.

Der Körper ist ungemein beständig gegen Oxydationsmittel. So wird er durch eine mit Schwefelsäure angesäuerte Permanganatlösung selbst beim Kochen nur langsam angegriffen. In concentrirter Salpetersäure löst sich die Substanz leicht auf und wird aus dieser Lösung auch nach längerem Kochen durch Verdünnen mit mässigen Mengen Wasser unverändert wieder gefällt. Dagegen tritt beim Kochen mit ammoniakalischer Kupferlösung Oxydation unter Abscheidung eines dunklen Niederschlages ein. Die wässrige Lösung der Substanz liefert weder mit Silbernitrat noch mit Quecksilberchlorid einen Niederschlag. Aus der warm gesättigten Lösung in Silbernitratlösung krystallisirt sie unverändert wieder aus. Dagegen erzeugen Barytwasser oder Natronlauge bei Gegenwart von Silbernitrat und Quecksilberchlorid

in der Lösung des Hydrouracils Niederschläge, von denen der mit Quecksilberchlorid erhaltene anfangs amorph ist, beim Erwärmen anscheinend krystallinisch wird und sich dann auch beim Kochen mit überschüssiger Natronlauge nicht sichtlich verändert. Das Silbersalz dagegen ist ziemlich unbeständig (s. unten). Mit Phosphorwolframsäure liefert die wässrige Lösung der Substanz auch bei Gegenwart von Salpetersäure keinen Niederschlag.

Silbersalz des Hydrouracils. Die Substanz wurde in etwa 10 Theilen warmem Wasser gelöst, mit 1 Aequivalent Silbernitrat versetzt und unter Schütteln 1 Aequivalent reiner Barythydratlösung zugegeben. Die zuerst entstehende, bräunliche Fällung macht rasch einer weissen Platz, dieselbe ist anfänglich amorph, wird aber beim Stehen allmählich krystallinisch und besteht dann aus langen schmalen Prismen von häufig kalmförmiger Gestalt. Das Salz ist sowohl in feuchtem als in trockenem Zustande sehr lichtempfindlich. Beim Erhitzen mit Wasser löst es sich ziemlich leicht, wobei aber theilweise Zersetzung eintritt, sodass es nicht umkrystallisirt werden kann. In Salpetersäure und Ammoniak ist es leicht löslich. Die Silberbestimmung ergab, statt des für die Formel $C_4H_5O_2N_2Ag$ berechneten Werthes 48.9 pCt., in 2 übereinstimmenden Analysen 52.0 pCt.

Verhalten gegen Barytwasser. Als das Hydrouracil in $1\frac{1}{2}$ Aequivalenten Barytwasser gelöst, dann Kohlensäure eingeleitet und gekocht wurde, blieb ein Theil des Baryts in der Lösung, welche völlig neutral reagirte. Es scheint also schon hier eine theilweise Aufspaltung stattgefunden zu haben. Bei längerem Kochen derselben Barytlösung schied sich langsam Baryumcarbonat ab.

Trimethylenharnstoff.

Die wässrige Mutterlauge des rohen Hydrouracils (s. oben) wurde direct mit einer Lösung von 12 g Pikrinsäure in 300 ccm heissem Wasser versetzt, wobei sofort die Abscheidung des Pikrats begann und sich nach zweistündigem Stehen 8.5 g des Salzes abschieden. Dasselbe wurde zur Analyse aus heissem Wasser umkrystallisirt und bei 100° getrocknet.

Aus dem Pikrat wurde der freie Harnstoff dadurch hergestellt, dass es mit der fünffachen Menge 35-procentiger Schwefelsäure 10 Minuten lang auf 50° erwärmt und nach dem Erkalten die abgeschiedene Pikrinsäure sorgfältig ausgeäthert wurde. Aus der mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnten, schwach gelblich gefärbten Flüssigkeit wurde dann durch heisse Barythydratlösung die Schwefelsäure entfernt und das Filtrat vom Baryumsulfat im Vacuum aus dem Wasserbade abdestillirt. Es hinterblieben 2 g eines krystallinischen, fast farblosen Rückstandes, welcher aus heissem Alkohol umkrystallisirt und bei 100° getrocknet wurde.

0.1136 g Sbst.: 0.2010 g CO_2, 0.0833 g H_2O. — 0.1158 g Sbst.: 28.95 ccm N (24°, 751.5 mm).

$C_4H_8ON_2$. Ber. C 48.00, H 8.00, N 28.00.
Gef. » 48.16, » 8.15, » 28.19.

Die Eigenschaften dieses Productes stimmen völlig mit der von E. Fischer und Koch[1]) gegebenen Beschreibung überein. So schmilzt es bei 260°, löst sich in Wasser leicht, in kaltem Alkohol schwer und wird von Alkalien aus der wässrigen Lösung in feinen Nädelchen gefällt, dagegen liefert die wässrige Lösung mit Salpetersäure keinen Niederschlag. Der cyclische Harnstoff bildet mit Säuren Salze, so ein schwer lösliches Pikrat und ein mit alkoholischer Schwefelsäure in würfelförmigen Kryställchen herstellbares Sulfat.

Trimethylenharnstoffpikrat: Das Salz fällt in hübschen gelben Nädelchen aus, wenn man die wässrige Lösung des Harnstoffs mit Pikrinsäure versetzt. Es löst sich in etwa 35 Theilen kochenden Wassers und krystallisirt daraus beim Erkalten in sehr charakteristischen, langen, zickzackförmig gebrochenen Nadeln fast vollständig wieder aus.

0.1221 g Sbst.: 0.1649 g CO_2, 0.0352 g H_2O.

$C_{10}H_{11}O_8N_5$. Ber. C 36.29, H 3.34.
Gef. » 36.81, » 3.24.

561. Adolf Baeyer und Victor Villiger: Ueber Diäthylperoxyd.

[Mittheil. aus dem chem. Labor. der Academie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 28. November.)

Obgleich jetzt eine ganze Reihe von Peroxyden der Säuren, Aldehyde und Ketone bekannt geworden sind, fehlen auffallender Weise noch die der Alkohole, da das Aethylperoxyd von Berthelot[2]), welches beim Behandeln mit Wasser in Alkohol und Hydroperoxyd (Wasserstoffsuperoxyd) zerfällt, nach dem Stande unserer Kenntnisse von dem Verhalten der Derivate des Hydroperoxyds nicht als ein äthylirter Abkömmling desselben betrachtet werden kann. Was die Möglichkeit, alkylirte Hydroperoxyde darzustellen, betrifft, so konnte man an der Existenz dieser Verbindungen wegen der grossen Beständigkeit des Alkohols gegen Hydroperoxyd und sogar gegen die Caro'sche Säure nicht zweifeln, und es handelte sich daher nur darum, eine geeignete Methode aufzufinden. Wir waren daher sehr erfreut, als wir eine solche durch die Publication von Ullmann und

[1]) Ann. d. Chem. 232, 224. [2]) Bull. soc. chim. 36, 72.

Wenner[1]) kennen lernten, welche das Dimethylsulfat als Alkylirungsmittel angewandt haben. Diese Chemiker haben zwar angekündigt, dass sie es unternommen haben, die Alkylirung der verschiedensten Körperklassen mittels dieser Substanz zu studiren, indessen trugen wir doch kein Bedenken, uns dieser Methode zu bedienen, da, wie die Verfasser selber angeben, Claesson und Lundvall dieselbe schon vor 20 Jahren angewandt, und E. Merck[2]) vor 2 Jahren ein Patent auf die Methylirung und Aethylirung von Morphin mittels Dimethyl- und Diäthyl-Sulfat genommen hat. Dazu kommt noch, dass Nef[3]) diese Alkylirungsmethode schon benutzt hat, und dass sie, wie wir nachträglich erfahren haben, in der Technik seit mehreren Jahren allgemein bekannt ist.

Die ersten Versuche mit Dimethylsulfat zeigten, dass wir uns in unserer Erwartung nicht getäuscht hatten, belehrten uns aber zugleich auch darüber, dass die Anwendung von Diäthylsulfat wegen der grossen Flüchtigkeit der Methyl-Verbindungen vortheilhafter sein würde.

Bei der Einwirkung von Diäthylsulfat auf eine mit Kali versetzte Lösung von Hydroperoxyd bildet sich Diäthylperoxyd und eine Substanz, die wir noch nicht im reinen Zustand darstellen konnten, von der wir aber überzeugt sind, dass sie einfach äthylirtes Hydroperoxyd ist. Die leichte Bildung dieser Peroxyde hat bei der grossen Aehnlichkeit des Hydroperoxydes mit dem Schwefelwasserstoff nichts auffallendes. Dagegen ist das Verhalten des Diäthylperoxyds in mehreren Punkten bemerkenswerth und entspricht wohl kaum der Vorstellung, welche sich die meisten Chemiker davon gemacht haben mögen.

Diäthylperoxyd.

Darstellung. 210 g Diäthylsulfat wurden mit 250 g Hydroperoxyd von etwa 12 Gewichtsprocent auf der Maschine geschüttelt und portionenweise 360 g 50-proc. Kalilauge zugesetzt, mit der Vorsicht, dass die Temperatur 20° nicht übersteigt. Da sich bei dem Schütteln Sauerstoff entwickelt, bedient man sich zweckmässig einer seitlich tubulirten Flasche, die in dem nach oben gerichteten Tubus ein weites Glasrohr trägt. Die Operation ist beendigt, wenn sich kein Hydroperoxyd mehr nachweisen lässt, was nach 11 Stdn. der Fall war. Das Product wurde darauf unter Kühlung mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert und der fractionirten Destillation unterworfen. Die bei 55—75° übergehende Fraction enthält das Diäthylperoxyd; zwischen 75° und dem Siedepunkt des Wassers geht

[1]) Diese Berichte 33, 2476.
[2]) Centralblatt 1899, II. 408.
[3]) Ann. d. Chem. 309, 186.

Alkohol, etwas unzersetztes Diäthylsulfat und die für Aethylhydroperoxyd angesprochene Substanz zugleich mit Wasserdämpfen über.

Die zwischen 55 und 75° siedende Fraction wurde durch wiederholtes Waschen mit Wasser und Natronlauge von Alkohol und Aethylhydroperoxyd befreit und mit Kaliumcarbonat getrocknet. Die 32,5 g betragende Flüssigkeit wurde darauf einer mehrmaligen Fraktionirung unterworfen. Etwa $^2/_3$ gingen bei 63—64° (uncorr.) unter 710 mm Druck über. Corrigirt beträgt der Siedepunkt daher etwa 65° unter Normaldruck. Der Vorlauf ging bei 58—63° über und enthielt wahrscheinlich Spuren von Aether, der Nachlauf bei 64—67°. Da beide Portionen, deren Gewicht nahezu gleich war, sich ganz gleich verhielten, ist anzunehmen, dass sie im Wesentlichen auch aus Diäthylperoxyd bestehen, sodass die Ausbeute ungefähr 50 pCt. der Theorie beträgt.

Physikalische Eigenschaften. Das Diäthylperoxyd ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit vom Sdp. 65°, gefriert nicht im Gemisch von fester Kohlensäure und Aether. Der Geruch ist ganz schwach und erinnert an Bromäthyl. Das mit dem Pyknometer bestimmte, specifische Gewicht beträgt 0.8273 für 15°, bezogen auf Wasser von 4°, die Substanz ist also specifisch schwerer als Alkohol und Aether. Die Dampfdichte wurde in dem Apparat von Victor Meyer beim Siedepunkt des Wassers bestimmt.

0.0678 g Sbst. hatten ein Volumen von 19.35 ccm bei 14° und 714 mm Druck. Daraus berechnet sich die Dampfdichte 3.08, die Theorie erfordert 3.12 entsprechend dem Molekulargewicht:

Ber. 90.00. Gef. 89.07.

Die Substanz ist in Wasser schwer löslich, mit Alkohol und Aether mischbar.

Analyse. Die Verbrennung machte Schwierigkeiten, weil das Gemenge des Dampfes mit Luft äusserst explosiv ist, sie wurde daher im Stickstoffstrom bei sehr langsamer Erwärmung des die Substanz enthaltenden Kügelchens vorgenommen.

0.1761 g Sbst.: 0.3424 g CO_2, 0.1795 g H_2O.

$C_4H_{10}O_2$. Ber. C 53.33, H 11.11.
Gef. » 53.03, » 11.33.

Die Bestimmung des activen Sauerstoffes erfolgte, wie weiter unten ausführlich besprochen wird, durch Messung des Wasserstoffvolumens, das bei der Ueberführung der Substanz in Alkohol verbraucht wird.

0.6775 g Sbst. erforderten 163.6 ccm Wasserstoff unter Normalbedingungen. Dies entspricht an activem Sauerstoff:

Ber. 17.78. Gef. 17.3.

Chemische Eigenschaften. Das Diäthylperoxyd verhält sich in chemischer Beziehung ganz inactiv und gleicht bei oberflächlicher Betrachtung einem Aether. Niemand würde auf den Gedanken kommen, ein Peroxyd unter den Händen zu haben, wenn er nicht durch die lebhafte Verbrennung desselben aufmerksam gemacht würde. Permangansäure, Chromsäure, Titanschwefelsäure sind ohne Wirkung. Angesäuerte Jodkaliumlösung wird nicht verändert, erst bei längerem Stehen tritt eine allmählich zunehmende Jodabscheidung ein. Selbst bei Gegenwart von concentrirter Salzsäure ist die Jodbildung langsam und unvollständig. Natrium wirkt auf die reine Substanz nicht ein, auch Natriumamalgam reducirt sie nicht bei Gegenwart von Wasser. Alkalische Pyrogallussäurelösung wird von der Substanz nicht gebräunt, erst bei längerer Berührung tritt intensive Färbung unter Alkoholbildung ein.

Reduction des Diäthylperoxyds zu Alkohol.

Durch Eisessig und Zinkstaub wird die Substanz wie alle Peroxyde sehr schnell reducirt, und zwar unter Bildung von Alkohol. Bringt man Zinkstaub zu einem Gemisch derselben mit Eisessig, so tritt starke Erwärmung ein, die Reaction geht aber nur unvollständig vor sich, weil der Zinkstaub durch das gebildete Zinkacetat zu einer festen Masse zusammenballt. Zum Zweck der Untersuchung des Reductionsproductes wurde daher Schwefelsäure zugesetzt, welche das Zusammenbacken verhindert. 5 g Aethylperoxyd wurden in 30 g Eisessig gelöst und allmählich 30 g 25-procentige Schwefelsäure und 15 g Zinkstaub unter Umschütteln mit der Vorsicht eingetragen, dass die Temperatur 25° nicht überstieg. Schliesslich wurde über Nacht stehen gelassen und dann mit Wasser verdünnt, vom Zinkstaub abgegossen, mit überschüssiger Natronlauge versetzt, zur Verseifung von entstandenem Essigester einige Zeit gekocht und ein Drittel der Flüssigkeit abdestillirt. Dieses Destillat schied beim Versetzen mit Kaliumcarbonat eine Schicht von Alkohol ab, die abdestillirt wurde. Das Destillat wurde noch einmal mit Kaliumcarbonat getrocknet und lieferte 1.5 g Aethylalkohol vom Sdp. 77—77.5°. Gewöhnlicher, absoluter Alkohol siedete in demselben Apparat bei 77°. Berücksichtigt man den unvermeidlichen Verlust, so ist die Bildung von Alkohol daher eine quantitative zu nennen.

Bestimmung des activen Sauerstoffs.

Zu dieser Bestimmung wurde das Volumen Wasserstoff gemessen, welches eine abgewogene Quantität Zink bei Gegenwart einer ebenfalls abgewogenen Menge Diäthylperoxyd entwickelt. In einem Kölbchen von bekanntem Inhalt, welches mit Gasleitungsrohr und Tropftrichter versehen war, wurde eine gewisse Menge reiner Zinkfeile abgewogen,

das Kölbchen mit einem mit Wasser gefüllten Messrohr in Verbindung gebracht, Eisessig und darauf verdünnte Salzsäure einfliessen gelassen und so lange erwärmt, bis das Zink vollständig gelöst war. Schliesslich wurde das im Kolben befindliche Gas durch Füllen mit Wasser übergetrieben. Das abgelesene Gasvolumen weniger Kolbeninhalt ist dann gleich dem entwickelten Wasserstoff. Bei einem zweiten Versuch wurde eine abgewogene Menge Substanz mit dem Eisessig verdünnt, Salzsäure zugegeben und abgekühlt, um die Verdunstung der Substanz möglichst zu verhindern. Nach Beendigung der Reaction, die man am Beginn von Gasentwickelung erkennt, wird wie oben weiter verfahren. Das Resultat ist oben schon angegeben, es war ein durchaus befriedigendes.

Verbrennungserscheinungen. Höchst auffallend ist die niedere Entzündungstemperatur des Diäthylperoxyds. Bringt man die Kugel eines auf 250° erwärmten Thermometers in die Nähe der Flüssigkeit, so entzündet sich dieselbe und brennt mit einer hohen leuchtenden Flamme sehr schnell aber ohne Geräusch ab, während Schwefelkohlenstoff sich unter denselben Bedingungen erst bei 300° entzünden liess. Nähert man in einer Kohlensäureatmosphäre der Flüssigkeit einen heissen Kupferdraht einen Augenblick, so verschwindet dieselbe nach der Entfernung des Drahtes sehr schnell ohne Geräusch, ohne Lichtentwickelung und ohne in's Sieden zu gerathen, was einen fast zauberhaften Eindruck macht. Es ist dies offenbar eine langsame Explosion, die sich nur durch den zeitlichen Verlauf von der äusserst starken Explosion des Diacetylperoxydes unterscheidet. In der Mitte zwischen diesen beiden Körpern steht das Dibenzoylperoxyd, welches in einer Kohlensäureatmosphäre mit einem heissen Körper berührt ohne Flamme mit einem Geräusch, wie bei Verbrennung einer kleinen Menge von schwarzem Schiesspulver, verpufft.

Bei dieser inneren Verbrennung entsteht eine grosse Menge Formaldehyd, wie man leicht durch folgenden Versuch zeigen kann. Nähert man einen glimmenden Spahn der Mündung eines mit 5 Tropfen beschickten Reagensrohres, so entzünden sich die Dämpfe, während die Flüssigkeit am Boden des Gefässes in ungefähr einer Secunde verschwindet. Im Innern des Rohres setzen sich dabei Tropfen ab, die nach ganz kurzer Zeit zu krystallinischem Paraformaldehyd erstarren. Bei diesem Vorgang bilden sich neben Formaldehyd hauptsächlich Kohlenoxyd und Aethan.

Ein Gemenge von Luft und den Dämpfen explodirt beim Annähern eines glimmenden Spahnes wie ein Gemenge von Luft und Wasserstoff. Mit reinem Sauerstoff explodiren die Dämpfe stärker als Knallgas. Man kann den Versuch ohne Gefahr in folgender Weise ausführen. In einen mit trocknem Sauerstoff gefüllten, 50 ccm

fassenden Stehkolben wird ein Tropfen eingetragen, durch gelindes Erwärmen und Umdrehen die Mischung der Dämpfe, und dann nach Einwickeln in ein Handtuch die Entzündung durch einem glimmenden Span bewirkt. Die Detonation ist sehr stark, das Gläschen wird zertrümmert.

Während die mit Sauerstoff gemischten Dämpfe so sehr explosiv sind, gelang es uns andererseits nicht, die Substanz weder beim Ueberhitzen der Dämpfe, noch beim Schlag mit dem Hammer mit und ohne Knallsilber zum Explodiren zu bringen. Damit soll aber nicht gesagt werden, dass diese anscheinend so harmlose Substanz nicht unter Umständen sehr gefährlich werden kann, und wir lehnen daher ausdrücklich jede Verantwortung für einen etwaigen Unglücksfall ab. Das Verhalten des Acetylens bietet hierfür ein warnendes Beispiel dar.

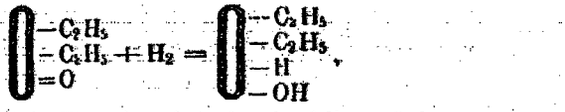
Theoretisches.

Für das Wasserstoffsuperoxyd hat man folgende zwei Formeln aufgestellt: $HO.OH$ und $\overset{\overset{O}{\cdot\cdot}}{H.O.H}$, indem man bei der letzteren die Existenz eines vierwerthigen Sauerstoffs annahm. Das Verhalten des Hydroperoxyds macht aber eine solche Annahme höchst unwahrscheinlich. Eisessig und Zinkstaub führen unter ganz gleichen Erscheinungen Hydroperoxyd in Wasser und Diäthylperoxyd in Alkohol über. In beiden Fällen wird nach der älteren Formel die einfache Bindung zweier Sauerstoffatome gelöst:

$$H.O.O.H + H_2 = 2H_2O.$$

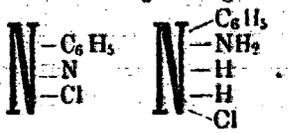
$$C_2H_5.O.O.C_2H_5 + H_2 = 2C_2H_5.OH.$$

Nach der Formel mit einem vierwerthigen Sauerstoff sollte man dagegen die Entstehung von Aether erwarten, da die Addition der Wasserstoffatome doch gewiss zunächst eine Lösung der Doppelbindung bewirken würde. Es müsste dann eine Verbindung von folgender Constitution entstehen:



welche ohne Zweifel in Wasser und Aether zerfallen würde.

Die Hydroperoxydformel mit vierwerthigem Sauerstoff ist der Diazoniumformel von Blomstrand nachgebildet. Aus dem Verlauf der Reduction der Diazoniumsalze sieht man aber gerade, dass in erster Linie die mehrfachen Bindungen aufgelöst werden:



Dies wird also wohl auch bei der Reduction des molekularen Sauerstoffs der Fall sein. Die Reduction des Diäthylperoxyds zu Alkohol entspricht nach dieser Auffassung der Reduction des Phenylhydrazins zu Anilin und Ammoniak.

Ferner spricht für die ältere Formel noch der Umstand, dass Diäthylperoxyd selbst nach 24-stündigem Schütteln mit einer alkalischen Pyrogallussäurelösung zum Theil unverändert bleibt. Erst nach 50-stündigem Schütteln war es ganz in Alkohol verwandelt. Vergleicht man die Formeln des molekularen Sauerstoffs und des Diäthylperoxyds mit vierwerthigem Sauerstoff, so lässt sich nicht einsehen, weshalb beide Substanzen nicht gleichmässig auf dieses Reagens einwirken:

$$\overset{\cdot\cdot}{O}\!=\!\overset{\cdot\cdot}{O} \qquad C_2H_5.O.C_2H_5.$$

Uns scheint daher diese Frage zu Gunsten der älteren Theorie entschieden zu sein, wenn nicht von der gegnerischen Seite neue, experimentelle Beweise für die Vierwerthigkeit des Sauerstoffs im Hydroperoxyd beigebracht werden sollten.

Schliesslich bemerken wir, dass wir mit der weiteren Untersuchung des Diäthylperoxyds und derjenigen Substanz beschäftigt sind, die wir für Aethylhydroperoxyd halten. Letztere Substanz ist dadurch charakterisirt, dass sie mit Wasser mischbar ist, einen Chlorkalk-ähnlichen Geruch besitzt, nicht auf angesäuerte Permanganat- oder Kaliumdichromat-Lösung wirkt, sich aber gegenüber angesäuerter Jodkaliumlösung wie Hydroperoxyd verhält.

---

562. J. Wetzel: Ueber eine Verbesserung am Geissler'schen Kaliapparat.

[Aus dem ersten chemischen Institut der Universität Berlin.]

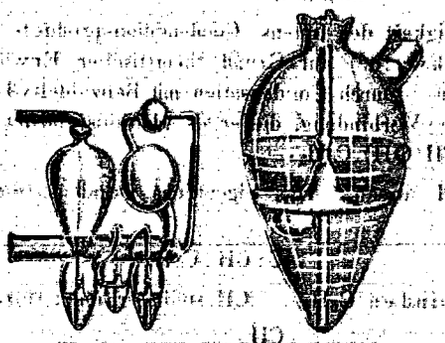
(Eingegangen am 14. November.)

Es ist bekannt, dass die Verbrennung gewisser organischer Verbindungen, wie z. B. mancher Nitro-Körper, trotz grosser Vorsicht, bei der Ausführung der Elementaranalyse zu schnell verläuft und in Folge dessen die Kohlensäure nicht vollständig im Absorptionsapparat zurückgehalten wird.

Diese Thatsache veranlasste mich, nach einer apparativen Verbesserung zu suchen, die diesen Uebelstand ausschliesst. Der im

Folgenden beschriebene Apparat entspricht allen in dieser Beziehung an ihn zu stellenden Anforderungen.

Wie aus der Zeichnung ersichtlich, besteht die Neuerung aus drei kleinen, beweglichen Glastrichtern, welche sich in den drei Absorptionsgefässen des Geissler'schen Kaliapparates befinden.



Warmbrunn, Quilitz & Co. Berlin C. D.R.G.M.

Dieselben wirken derartig, dass 5—10 Gasblasen von ihnen zurückgehalten werden, die sich zu einer grösseren Blase vereinigen und erst dann in das nächste Absorptionsgefäss übergehen; dadurch ist das Gas gezwungen, eine wesentlich längere Zeit unter der Kalilauge zu verweilen.

Nach den bisher angestellten Versuchen giebt dieser Apparat auch bei wesentlich kürzerer Dauer der Verbrennungen gut stimmende Analysenzahlen.

Versuch.

Alter Geissler'scher Apparat	neuerer Art.
Dauer der Verbrennung 45 Min.	50 Min.
0.2024 g Sbst.: 0.5471 g CO_2,	0.2019 g Sbst.: 0.5457 g CO_2,
0.0782 g H_2O,	0.0775 g H_2O.
$C_{13}H_9NO_4$. Ber. C 73.93, H 4.26.	Ber. C 73.93, H 4.26.
Gef. » 73.54, » 4.28.	Gef. » 73.71, » 4.27.

Aus diesem Beispiel ist ersichtlich, dass selbst bei einem schnellen Gang der Analyse ein Entweichen der Kohlensäure nicht zu befürchten ist.

Die neuen Kaliapparate sind gesetzlich geschützt; die Anfertigung hat die Firma Warmbrunn, Quilitz & Co., Berlin C., Rosenthalerstrasse, übernommen.

565. Johannes Thiele: Ueber Condensationsproducte des Indens.

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Academie der Wissenschaften zu München.)

(Eingegangen am 27. November.)

Die Fähigkeit des Indens, Condensationsproducte zu liefern, hat zuerst Marckwald[1]) auf Grund theoretischer Erwägungen richtig vorausgesehen. Durch Condensation mit Benzaldehyd erhielt er eine intensiv gelbe Verbindung, die er als Additionsproduct von der Formel $C_6H_4\langle^{CH.CH(OH).C_6H_5}_{CH}\rangle CH$ ansah. Das eigentliche Condensationsproduct, das Benzylideninden $C_6H_4\langle^{C:CH.C_6H_5}_{CH}\rangle CH$ stellte er nicht dar.

Es entsteht indessen gleichzeitig mit dem sauerstoffhaltigen Condensationsproduct, doch ändert man zu seiner Darstellung die von Marckwald angegebenen Condensationsbedingungen besser ab.

Es bildet prächtig gelbe Krystalle, die in ihrer Färbung zwischen dem rothen vermuthlichen Phenylfulven und dem im festen Zustande farblosen Benzalfluoren[2]) in der Mitte stehen.

Die Formel des Marckwald'schen Condensationsproductes schien mir zweifelhaft, da ein Oxybenzylinden meines Erachtens nicht intensiv gelb sein kann, und in der That ergaben erneute Analysen, dass der Körper nicht die Zusammensetzung $C_{16}H_{14}O$ sondern $C_{23}H_{18}O$ hat. Er kann aufgefasst werden als Additionsproduct von Benzaldehyd an Benzylideninden und sei vorläufig als Oxybenzylbenzylideninden bezeichnet. Seine nähere Constitution muss noch erforscht werden. Durch Einwirkung von Acetylchlorid auf diesen Körper hatte Marckwald eine neue Verbindung vom Schmp. 110—111° erhalten, die nach seinen Analysen ein Acetat des vermeintlichen Oxybenzylindens sein sollte. Die Verbindung ist indessen sauerstofffrei und hat die Zusammensetzung $C_{23}H_{17}Cl$, d. h. es ist in dem Oxybenzyl-benzylideninden Hydroxyl durch Chlor ersetzt. Durch Silberoxyd geht das Chlorid wieder in das Ausgangsmaterial über. Reduction verwandelt es in ein Gemisch mehrerer Körper, darunter

[1]) Diese Berichte 28, 1501.

[2]) Diese Berichte 33, 852. Vergl. auch diese Berichte 33, 668 über die Farbänderung, welche eintritt, wenn Aethylendoppelbindungen durch Benzolkerne ersetzt werden.

einen farblosen Kohlenwasserstoff der wahrscheinlichen Formel $(C_{22}H_{18})_x$.

Krämer und Spilker[1]) haben in einer sehr interessanten Abhandlung über Inden- und Cumaron-Harz mitgetheilt, dass sie die Condensation mit Benzaldehyd zur Gehaltsbestimmung des Indens benutzten. Ein Inden, welches unter Zugrundelegung der Marckwald'schen Formel des Condensationsproductes als etwa 90-procentig erscheint, enthält bei Anwendung der richtigen Formel nur etwa 65 pCt.[2]). Damit stimmen die unten mitgetheilten Ergebnisse der möglichst quantitativen Condensation des Indens mit Oxalester gut überein. Im Anschluss daran sei noch die freie Indenoxalsäure und der *p*-Nitrobenzoyl-indenoxalester beschrieben. Zimmtaldehyd lässt sich ähnlich wie Benzaldehyd mit Inden condensiren. Es entsteht

Cinnamylideninden, $C_6H_5.CH:CH.CH:C<^{CH=CH}_{C_6H_5}$

ein prächtig rother Kohlenwasserstoff, neben einem gelben Körper von der Formel $C_{27}H_{24}O$, welcher einem dem Oxybenzyl-benzylideninden analogen Additionsproduct von Zimmtaldehyd an Cinnamylideninden entspricht.

Oxybenzyl-benzylideninden.

9 g käufliches Inden (von ca. 65 pCt.) und 11 g Benzaldehyd werden allmählich unter Kühlung mit einer Auflösung von 0.3 g Natrium in 5 ccm Alkohol versetzt. Das nach 24 Stdn. ausgeschiedene Condensationsproduct wird mit wenig Alkohol, dann mit Wasser gewaschen. Ausbeute 13.2—13.4 g, was, abgesehen von dem geringen, im Filtrat enthaltenen Antheil für das angewandte Inden einen Gehalt von 55—56 pCt. ergeben würde. Die nicht condensirten Antheile lassen sich durch Dampfdestillation des Filtrates isoliren. Sie enthalten keine durch Condensation mit Oxalester nachweisbaren Mengen Inden[3]). Es ist also alles vorhandene Inden in Reaction getreten, doch fällt die Bestimmung des Indens als Oxybenzylbenzylideninden infolge der Löslichkeit des Letzteren in Alkohol jedenfalls etwas zu niedrig aus.

[1]) Diese Berichte 33, 2239.

[2]) Das Inden, welches mir zur Darstellung des Indenoxalesters diente und dort als 90-procentig bezeichnet ist, enthielt in Wirklichkeit nur etwa 65 pCt. (Diese Berichte 33, 851.)

[3]) Indenoxalester lässt sich sehr scharf durch seine Fähigkeit, mit Diazobenzolsulfosäure zu kuppeln, nachweisen.

Durch Umkrystallisiren aus Alkohol nach Marckwald, oder besser aus Benzol erhält man das Condensationsproduct leicht ganz rein mit den von Marckwald angegebenen Eigenschaften. Schmp. 135°.

0.1494 g Sbst.: 0.4863 g CO_2, 0.0773 g H_2O. — 0.1958 g Sbst.: 0.6380 g CO_2, 0.1057 g H_2O. — 0.1653 g Sbst.: 0.5380 g CO_2, 0.0868 g H_2O.

$C_{23}H_{16}O$. Ber. C 89.03, H 5.81.
Gef. » 88.77, 88.81, 88.76, » 5.75, 6.00, 5.83.

Mol.-Gew.-Bestimmung: Benzol 15.76. Sbst. 0.3105. Depr. 0.297°.
15.31. » 0.4193. » 0.423°.
$C_{23}H_{18}O$. Ber. M 310. Gef. M 325, 313.

Mit conc. Schwefelsäure entsteht eine rein grüne, sehr stark gefärbte Lösung, die aber schon nach kurzer Zeit missfarbig wird.

Chlorbenzyl-benzylideninden.

Man erhält dasselbe in recht guter Ausbeute durch Einwirkung von Acetylchlorid (12 ccm) auf Oxybenzyl benzylideninden (5 g) nach Marckwalds Vorschrift. Der Körper hat alle von Marckwald für sein vermeintliches Acetat angegebenen Eigenschaften. Schmp. 110—111°, bei längerem Erhitzen auf den Schmelzpunkt tritt deutliche Gasentwickelung ein. Am besten krystallisirt man das Chlorid aus Essigester um.

0.1898 g Sbst.: 0.5345 g CO_2, 0.0917 g H_2O. — 0.1835 g Sbst.: 0.5640 g CO_2, 0.0885 g H_2O. — 0.1980 g Sbst.: 0.0870 g AgCl. — 0.1638 g Sbst.: 0.5027 g CO_2, 0.0780 g H_2O. — 0.2323 g Sbst.: 0.1012 g AgCl. — 0.1660 g Sbst.: 0.5089 g CO_2, 0.8812 g H_2O.

$C_{23}H_{17}Cl$. Ber. C 84.02, H 5.18,
Gef. » 83.99, 83.82, 83.70, 83.61, » 5.37, 5.36, 5.29, 5.43,
Ber. Cl 10.81,
Gef. » 10.87, 10.78.

Mit concentrirter Schwefelsäure giebt der Körper dieselbe Farbreaction wie das Oxybenzylbenzylideninden.

Phosphorpentachlorid reagirt rasch mit Oxybenzylbenzylideninden, doch tritt ohne Verdünnungsmittel leicht Verschmierung und Dunkelfärbung ein. 2 g werden in 40 ccm alkoholfreiem Chloroform gelöst, dann trägt man in Kältemischung 1.6 g (ber. 1.35 g) feingepulvertes Pentachlorid ein. Nach einigem Stehen in der Kälte ist das meiste Pentachlorid unter Salzsäureentwickelung gelöst, man lässt noch ½ Stunde bei Zimmertemperatur stehen, schüttelt mit Wasser und destillirt das Chloroform ab. Der Rückstand liefert durch einmaliges Umkrystallisiren aus Essigester reines Chlorbenzylbenzylideninden.

Das Chlor lässt sich leicht durch die verschiedensten Reagentien herausnehmen. Löst man das Chlorid in feuchtem Aether und schüttelt mit Silberoxyd, so hinterbleibt beim Verdunsten des Aethers Oxybenzylbenzylideninden.

Die Reduction des Chlorids mit Zinkstaub und Eisessig oder mit Aluminiumamalgam führt zu einem Gemisch chlorfreier Körper, die noch näher zu untersuchen sind. Man löst das Chlorid in viel Aether, setzt sein dreifaches Gewicht amalgamirten Aluminiumsandes und das gleiche Gewicht Wasser hinzu. Nach einigen Minuten beginnt die Abscheidung eines schwer löslichen Körpers. Am anderen Morgen schlämmt man vom unveränderten Aluminium ab, filtrirt (der fast farblose Aether enthält noch andere Verbindungen), entzieht dem Reactionsproduct mit verdünnter Säure das Aluminiumhydroxyd und erhält so einen fast weissen Rückstand eines farblosen Kohlenwasserstoffs (50 pCt.), der in allen Lösungsmitteln in der Kälte sehr schwer löslich ist. Aus Xylol wird er in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 212–213° erhalten. Die Analyse stimmt am besten zur Formel $C_{72}H_{48}$, doch lässt der hohe Schmelzpunkt und die Farblosigkeit vermuthen, dass der Körper ein Polymeres des Benzylidenindens ist.

Die Lösungen des Kohlenwasserstoffs zeigen eine schwache blaue Fluorescenz; mischt man sie mit viel concentrirter Schwefelsäure, so entsteht eine sehr intensive violette Färbung, die einige Zeit haltbar ist.

0.1896 g Sbst.: 0.6510 g CO_2, 0.1042 g H_2O.

$(C_{72}H_{48})_n$. Ber. C 93.88, H 6.12.
Gef. » 93.64, » 6.11.

Benzylidenindeu, $C_6H_4\begin{matrix}C{:}CH{\cdot}C_6H_5\\ CH\end{matrix}$.

Dasselbe entsteht in geringer Menge neben dem Oxybenzylbenzylidenindeu und kann aus dem Rohproduct und seinen Mutterlaugen durch systematisches Umkrystallisiren aus Ligroïn und Alkohol isolirt werden. Um es in grösserer Menge darzustellen, müssen die Condensationsbedingungen verändert werden.

10.6 g Benzaldehyd und 18 g Inden (von 65 pCt.) werden in 200 ccm Methylalkohol mit 100 ccm methylalkoholischem Kali (entsprechend 28 g Kalk) gemischt. Nach 24 Stunden haben sich gegen 5 g fast reines Benzylidenindeu abgeschieden. Das Filtrat befreit man mit Dampf von Methylalkohol und den Verunreinigungen des Indens, dann giesst man die alkalische Flüssigkeit von dem Rückstande ab, setzt trocknes Chlorcalcium zu und leitet abermals Dampf ein, sodass eine concentrirte hochsiedende Chlorcalciumlösung entsteht. Dabei gehen mit den Dämpfen noch gegen 2 g Benzylidenindeu über. Aus dem nichtflüchtigen Rückstand lässt sich durch Umkrystallisiren noch erheblich Oxybenzylbenzylidenindeu gewinnen.

Benzylidenindeu krystallisirt aus Alkohol in gelben Blättern, aus Ligroïn in halbkugeligen Warzen vom Schmp. 88°. Ein Tropfen

seiner Lösung giebt mit viel concentrirter Schwefelsäure eine gelbstichig grüne Farbe, die weit beständiger ist, als die analoge Reaction des Oxybenzylbenzylidenindens.

0.1334 g Sbst.: 0.4607 g CO_2, 0.0730 g H_2O.

$C_{18}H_{12}$. Ber. C 94.12, H 5.88.
Gef. » 94.14, » 6.08.

Zimmtaldehyd und Inden.

Die Condensation erfolgt sehr leicht, doch tritt dabei sehr gern starke Verschmierung ein. Zu einer Lösung von 7.2 g Inden (65 pCt.) und 5.2 g Zimmtaldehyd (annähernd gleiche Moleküle) in 20 ccm Methylalkohol giebt man 0.25 ccm methylalkoholisches Kali (entsprechend 0.075 g Kali). Nach 24 Stunden haben sich etwa 4 g eines Gemisches von rothen Krystallkörnern und gelben Nadeln abgeschieden, aus dem stark verschmierten Filtrat ist keine erhebliche Menge krystallisirbarer Substanz mehr zu erhalten. Durch Umkrystallisiren des Gemenges aus Essigester erhält man Cinnamylidenindan in leuchtend gelbrothen Nadeln vom Schmp. 100°, die in den meisten organischen Lösungsmitteln in der Kälte mässig löslich sind.

0.1500 g Sbst.: 0.5159 g CO_2, 0.0861 g H_2O.

$C_{18}H_{16}$. Ber. C 93.91, H 6.09.
Gef. » 93.80, » 6.37.

Ein Tropfen einer Lösung des Kohlenwasserstoffs giebt mit viel concentrirter Schwefelsäure eine nicht sehr charakteristische Braunfärbung.

Die Essigestermutterlaugen enthalten in reichlicher Menge noch einen gelben Körper. Man verdunstet dieselben, und nimmt den Rückstand in heissem Benzol auf. Beim Erkalten erstarrt die Lösung durch Ausscheidung gelber Nadeln. Man verrührt schnell, ehe sich rothe Krystalle des Cinnamylidenindens abscheiden, mit ziemlich viel Benzol, saugt ab und krystallisirt den Rückstand noch wiederholt ebenso um. Gelbe feine Nädelchen vom Schmp. 160—161° [1]), die in Benzol gelöst mit viel concentrirter Schwefelsäure eine ziemlich beständige grüne Farbe geben.

Die Analyse und Molekulargewichtsbestimmung ergab, dass ein dem Oxybenzylbenzylidenindan entsprechendes Additionsproduct von Zimmtaldehyd an Cinnamylidenindan vorliegt. Schwer löslich in kaltem Benzol, leichter in Essigester.

I. 0.1481 g Sbst.: 0.4851 g CO_2, 0.0842 g H_2O. — II. 0.1293 g Sbst.: 0.4233 g CO_2, 0.0743 g H_2O.

Aceton 48.66 g. Sbst. I: 0.4818 g. Erhöhung I: 0.050°.
Sbst. II: 1.0562 g. Erhöhung II: 0.101°.

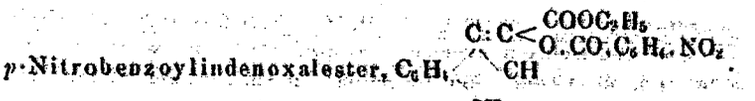
[1]) Bei längerem Aufbewahren sinkt der Schmelzpunkt.

$C_{27}H_{22}O$. Ber. C 89.50, H 6.08, Mol.-Gew. 362.
Gef. » 89.33, 89.29, » 6.32, 6.38, » 331, 359.

Erhöht man bei der Condensation die Menge des Zimmtaldehyds, so vermehrt sich die Menge des Körpers $C_{27}H_{22}O$, ohne dass das Cinnamylideninden ganz verschwindet.

Indenoxalester.

Dieser Ester zersetzt sich in wässrig-alkalischer Lösung ziemlich schnell unter Bildung heller Flocken, welche das Ausäthern der Lösung durch Emulsionsbildung erschweren. Bei der Darstellung äthert man die mit Wasser verdünnte Lösung daher besser nicht, wie früher angegeben[1]), zur Entfernung des Cumarons aus, sondern fällt direct mit verdünnter Schwefelsäure. Der nach kurzer Zeit krystallinisch gewordene Ester wird scharf abgesaugt mit Wasser gewaschen und über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet, bis der Geruch nach Cumaron völlig verschwunden ist. Man erhält so aus 5 g käuflichem Inden 5.5—5.9 g Indenoxalester vom Schmp. 86—88°. Durch Umkrystallisiren geht der Schmelzpunkt etwas herunter, offenbar in Folge geringer Zersetzung. Das abgesaugte Cumaron ist völlig frei von Inden, da es mit Oxalester nicht mehr condensirbar ist. Die erhaltene Menge Indenoxalester entspricht einem Gehalt des angewandten Indens von 63 pCt. Da der Ester in Cumaron nicht unlöslich ist, dürfte der Gehalt in Wirklichkeit etwas höher sein.



p-Nitrobenzoylindenoxalester, $C_6H_4<\begin{matrix}CH\\CH\end{matrix}>C:C<\begin{matrix}COOC_2H_5\\O.CO.C_6H_4.NO_2\end{matrix}$.

Aequivalente Mengen Indenoxalester und *p*-Nitrobenzoylchlorid werden in Acetonlösung mit Pyridin versetzt[2]). Nach einigen Minuten giesst man die Masse, die sich stark erwärmt hat, in verdünnte Schwefelsäure. Das Nitrobenzoat bildet aus Methylalkohol gelbe Krystallkörner vom Schmp. 113—114°.

0.1699 g Sbst.: 0.4090 g CO_2, 0.0660 g H_2O. — 0.1710 g Sbst.: 6.4 ccm N (15°, 714 mm).

$C_{20}H_{15}O_5N$. Ber. C 65.75, H 4.11, N 3.84.
Gef. » 65.65, » 4.32, » 4.11.

Das Benzoat, in gleicher Weise dargestellt, ist ein dickes rothes Oel.

---

[1]) Diese Berichte 33, 851.

[2]) Vergl. Claisen, Ann. d. Chem. 291, 106, 110; 297, 2; diese Berichte 33, 1242.

Indenoxalsäure.

2 g fein gepulverter Indenoxalester werden in 100 ccm Natronlauge von 2 pCt. kalt gelöst. Die anfangs tief braunrothe Lösung wird nach etwa ½ Stunde gelbroth. Nun versetzt mit Eis und verdünnter Schwefelsäure. Die Indenoxalsäure fällt als orangerothes krystallinisches Pulver aus, das sich beim Umkrystallisiren in der Wärme sehr leicht zersetzt. Man löst sie daher in wenig Aether, setzt viel Benzol zu und stellt über Schwefelsäure. In dem Maasse, wie der Aether verdunstet, fällt die Säure in rothen Krystallkrusten aus, die aus kleinen glänzenden Prismen bestehen. Schmp. 153—154° (zers.), sehr löslich in Aether, schwer in Benzol.

0.1653 g Sbst.: 0.4263 g CO_2, 0.0677 g H_2O.

$C_{11}H_8O_3$. Ber. C 70.21, H 4.26.

Gef. » 70.11, » 4.54.

Bei den vorstehenden Versuchen wurde ich zuerst von Hrn. Dr. E. Winter, dann von Hrn. F. Straus trefflichst unterstützt.

---

564. Hans Rupe und Karl von Majewski: Notizen.

(Eingegangen am 22. November.)

I. Ueber osmophore Gruppen.

Im Jahre 1899 erschien ein Werk von J. Klimont (Die synthetischen und isolirten Aromatica, Leipzig 1899), in welchem versucht wird, die Chemie der Riechstoffe in ein gewisses System zu bringen. Wir haben uns vor einiger Zeit ebenfalls mit diesem Gegenstande beschäftigt, und es hat der Eine von uns im Jahre 1897 in der Naturforschenden Gesellschaft von Basel eine Mittheilung darüber gemacht[1]). Im Hinblick auf das Buch von Klimont möchten wir in nachfolgender Notiz[2]) einige unserer Ergebnisse bringen, in der Absicht, diese Versuche gelegentlich fortzusetzen. Gleichzeitig bemerken wir noch, dass diese Versuche weder in experimenteller Hinsicht, noch im Rückblick auf die theoretischen Schlüsse irgend einen Anspruch auf Vollständigkeit machen sollen, waren wir uns doch von vorne herein klar darüber, welch' grosse Schwierigkeiten einer Systematik der Riechstoffe heute noch entgegen stehen, denn es müssen hier doch viel mehr Factoren berücksichtigt werden, als z. B. bei einer Systematik der organischen Farbstoffe.

[1]) Sitzung vom 1. December 1897.

[2]) Auszug aus der Inaugural-Dissertation von K. v. Majewski. Basel 1898.

Klimont stellt, indem er auf den Zusammenhang zwischen chemischer Constitution mit dem Geruchscharakter (eines ausgesprochenen Aromas) eingeht, eine Reihe von geruchstragenden Gruppen auf, von Gruppen, die einem charakteristischen (angenehmen) Geruch bedingen, und nennt dieselben »aromatophore« Gruppen.

Wir gelangten unsererseits zu einer ganz analogen Zusammenstellung und wählten für diese Gruppen den Namen: »osmophore« (von ὀσμή, der Geruch).

In der That wird man bei allen Riechstoffen auf einen dieser Reste stossen, es sind dies speciell die Gruppen: .OH, .O., .CHO, $CO.CH_3$, $.O.CH_3$, $.NO_2$, .CN, $.N_3$, indessen lässt sich der Einfluss, den dieselben auf die verschiedenen Klassen von Verbindungen in Bezug auf das Aroma ausüben, nur in wenigen Fällen genau definiren, er ist sehr verschieden und wird oft durch andere Gruppen derartig verändert, dass überhaupt kein Riechstoff entsteht.

Zieht man ausschliesslich, wie wir es gethan, Benzolderivate in Betracht, so lassen sich hier verschiedene Fragen discutiren. Zunächst die Analogie des Geruches oder die Ersetzbarkeit einer osmophoren Gruppe durch eine andere, ohne dass eine wesentliche Aenderung im Charakter des Geruches eintritt. Bekannt ist hier die Reihe: $C_6H_5.CHO$, $C_6H_5.NO_2$, $C_6H_5.CN$, $C_6H_5.N_3$; diese vier Reste können einander aber gewissermaassen ersetzen. Etwas Aehnliches ist, wie der Eine von uns vor einigen Jahren zeigte, beim Guajacol der Fall[1]), *p*-Nitroguajacol riecht schwach, *p*-Cyanguajacol (Vanillinsäurenitril) deutlich nach Vanille. Die Darstellung des Diazoimids des Guajacols aus dem *p*-Amidoguajacol wollte uns bis jetzt noch nicht gelingen, dagegen haben wir im Piperonal die .CHO-Gruppe durch den Rest $.N_3$ ersetzen können; auch dieser Körper besitzt den Geruch des Aldehydes. Schon vor unserer Arbeit hat Bischler im künstlichen Moschus eine Nitrogruppe durch die Cyangruppe ersetzt, und etwa gleichzeitig mit unserer Untersuchung führte Noelting an Stelle eines NO_2-Restes denjenigen der Stickstoffwasserstoffsäure, $.N_3$, in denselben Riechstoff ein. In beiden Fällen war eine Aenderung des Geruches nicht wahrzunehmen. Wir haben speciell der Diazoimidogruppe (Triazogruppe)[2]) $.N\begin{matrix}N\\ \| \\ N\end{matrix}$, die wir als eine sehr starke osmophore Gruppe erkannten, unsere Aufmerksamkeit gewidmet.

Eine sehr schwierige Frage ist auch diejenige nach der Beeinflussung des Geruches durch Combination osmophorer Gruppen, durch die Häufung derselben in ein und demselben Benzolkern; wir

[1]) Diese Berichte 30, 2444.

[2]) Vergl. Beilstein, Handbuch, 3. Aufl., Bd. IV, S. 1140.

stellten einige neue Verbindungen her, in welchen solche Combinationen vorkommen, das bis jetzt vorliegende Material ist aber ein noch viel zu dürftiges, um es wagen zu können, irgend welche Gesetzmässigkeiten hier aufzustellen. Das Gleiche gilt auch für den Einfluss der Stellung der osmophoren Gruppen im Benzolkern, sei es zu einander, sei es zu anderen, nicht geruchstragenden Complexen. Wir wählten hierfür die drei Triazobenzoësäure-Methylester, ferner einige Acetophenonderivate, zwei Triazo-Methoxybenzole usw.

I. Einige Abkömmlinge des Brenzcatechinmethylenäthers.

Nitril der Piperonylsäure, $CN.C_6H_3O_2CH_2$.

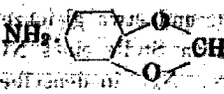
Das Nitril[1]) wurde aus dem Aldoxim des Piperonals mittels Essigsäureanhydrid dargestellt und durch Wasserdampfdestillation gereinigt. Der Geruch erinnert stark an Piperonal, ist nebenbei aber nitrilartig.

Amid der Piperonylsäure, $NH_2.CO.C_6H_3O_2CH_2$.

Wir benutzten zur Umwandlung des Nitriles in das Säureamid mit gutem Erfolge die von Radziszewski[2]) beschriebene Methode der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf das Cyanid in schwach alkalischer Lösung.

Zu 600—650 ccm einer Wasserstoffsuperoxydlösung (von 3 pCt.) werden 6—7 g Kalilauge und, unter gelindem Erwärmen, 20 g Cyanid portionenweise unter Umschütteln zugegeben. Ist Alles gelöst (nach 30—40 Minuten), so lässt man erkalten, das Amid krystallisirt aus. In der alkalischen Lösung findet sich etwas Piperonylsäure. Glänzende Prismen oder Nadeln, leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser, Schmp. 169°.

$C_8H_7O_3N$. Ber. N 8,50. Gef. N 8,76.

Amidobrenzcatechinmethylenäther, 

Das Säureamid wurde nach der Hofmann'schen Methode in das Amin verwandelt, nur muss man hier denselben Kunstgriff gebrauchen, zu dem Graebe und Ullmann[3]) bei der Bereitung des o-Aminobenzophenons ihre Zuflucht nahmen, d. h. man muss frisch ausgefälltes, feuchtes Säureamid anwenden, mit einmal getrocknetem tritt die Reaction garnicht mehr ein.

16 g Piperonylsäureamid werden mit einer Lösung von 6 g Natronlauge in 60 ccm Wasser gut durchgerieben und in eine Lösung von

[1]) Marcus, diese Berichte 24, 3655.

[2]) Diese Berichte 18, 355. [3]) Ann. d. Chem. 291, 8.

36 g Brom in 300 ccm Wasser und 36 g Natronlauge eingetragen. Die klare, hellgelbe Flüssigkeit wird 15 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt, sie wird dabei trübe und färbt sich tiefbraun. Man extrahirt mit Aether, nimmt den Abdampfrückstand der Aetherlösung in verdünnter Salzsäure auf, kocht mit Thierkohle und engt das Filtrat im Vacuum ein.

Das Chlorhydrat krystallisirt in schönen Tafeln aus. Ausbeute schlecht, aus 70 g Amid höchstens 20 g reines Chlorhydrat.

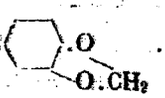
$C_8H_8O_2NCl$. Ber. N 8.07, Cl 20.46.
Gef. » 8.21, » 20.50.

Die freie Base wurde aus der Lösung des Chlorhydrates mit Natriumsulfit als Oel abgeschieden; der Körper destillirt bei 16 mm bei 144° und erstarrt nach dem Abkühlen zu einer weissen Krystallmasse vom Schmp. 44—46°.

Acetylderivat, $CH_3CO.NH.C_6H_3O_2CH_2$.

Aus der Base mit Essigsäureanhydrid in ätherischer Lösung. Lange, farblose Nadeln (aus Wasser) vom Schmp. 135°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

$C_9H_9O_3N$. Ber. N 7.82. Gef. N 7.83.

Triazo-Brenzcatechinmethylenäther, 

10 g salzsaurer Amidobrenzcatechinmethylenäther in 200 ccm H_2O + 2 Mol.-Gew. HCl wurden bei 0° diazotirt, auf Zusatz von 10 g Brom (in 25 ccm H_2O + 10 g KBr) fiel das rothe Perbromid aus. Nach der Zersetzung mit Ammoniak wurde das harzige Diazoimid zunächst mehrmals aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt und schliesslich mit Wasserdampf destillirt. Gelbliche Blättchen, Schmp. 128—130°, sehr leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln[1]). Geruch derjenige des Piperonals (nur schwächer), daneben noch der charakteristische Anisgeruch der Diazoimidogruppe.

2. Combinationen einiger osmophorer Gruppen.

p-Triazo-Benzoësäuremethylester, $N_3.C_6H_4.CO_2CH_3$.

p-Amidobenzoësäureester wurde diazotirt und die Diazoniumverbindung vermittelst des Perbromides, besser mit hydroxylaminsulfosaurem Salze (vgl. die folgende Notiz) in das Diazoimid verwandelt.

Schwach gelbe, grosse Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmp. 39—40°. Mit Wasserdampf flüchtig.

$C_8H_7O_2N_3$. Ber. N 23.73. Gef. N 23.91.

[1]) Die Analyse ging verloren.

Geruch stark, charakteristisch süsslich, an Obst und Anis erinnernd.

Zum Vergleiche damit wurde der noch nicht beschriebene

p-Cyan-Benzoësäuremethylester, $CN.C_6H_4.CO_2CH_3$,

aus dem *p*-Amidoester nach Sandmeyer dargestellt. Mit Wasserdampf übergetrieben, aus Alkohol krystallisirt. Grosse, farblose Blättchen, Schmp. 62°.

$C_9H_7O_2N$. Ber. N 8.69. Gef. N 8.89.

Geruch stark, nicht unangenehm, dem der *p*-Diazoimidoverbindung ziemlich ähnlich, aber charakteristisch nach Nitril, steht auch dem Obstgeruche der *p*-Brom- und Chlor-Benzoësäuremethylester nicht fern.

m-Triazo-Benzoësäuremethylester.

Aus dem *m*-Amidoester (Oel, erhalten durch Reduction des *m*-Nitrobenzoësäureesters mit Schwefelammonium) über das Perbromid. Hellgelbes Oel.

$C_8H_7O_2N_3$. Ber. N 23.73. Gef. N 23.91.

Geruch etwas schwächer und weniger angenehm als der der *p*-Verbindung.

o-Triazo-Benzoësäuremethylester.

Hellgelbes Oel, schwerer als Wasser.

$C_8H_7O_2N_3$. Ber. N 23.73. Gef. N 23.95.

Geruch wie derjenige der *m*-Verbindung, nur noch etwas schwächer. Bei diesen drei Benzoësäureestern ist also eine Abnahme der Geruchsstärke von *p* nach *o* zu bemerken.

p- und *o*-Triazo-Methoxybenzol.

$N_3.C_6H_4.OCH_3$ (1.4 und 1.2) wurden aus den entsprechenden Anisidinen vermittelst der Perbromide erhalten, die Körper wurden durch Wasserdampfdestillation gereinigt.

Die *p*-Verbindung stellt gelblich-weisse Blättchen (aus Alkohol) vor, vom Schmp. 36°, die den starken, typischen Anisgeruch der Diazoimide besitzen, die *o*-Verbindung ist ein schweres gelbliches Oel, dessen Geruch dem *m*- und *o*-Triazobenzoësäuremethylester ähnlich ist.

$C_7H_7ON_3$. Ber. N 28.19.
para Gef. » 28.50.
ortho » » 28.42.

p-Triazobenzaldehyd, $N_3.C_6H_4.CHO$.

p-Amidobenzaldehyd (durch die Bisulfitverbindung gereinigt) wurde diazotirt, in das Perbromid und das Diazoimid verwandelt. Das Reactionsproduct, mit Wasserdämpfen destillirt, stellt ein gelbliches

Oel dar, welchem ein krystallinischer Körper beigemengt war. Das Oel, das Diazoimid, wurde von der später zu beschreibenden, festen Substanz getrennt (indem man es von Thon aufsaugen liess und daraus mit Aether extrahirte) und *nochmals mit* Wasserdampf destillirt.

Farblose Flüssigkeit, färbt sich an der Luft rasch braun.

$C_7H_5ON_3$. Ber. N 28.57. Gef. N 28.78.

Der Geruch des *p*-Triazobenzaldehyds ist stark, ziemlich angenehm, an Anis und Anisaldehyd (aubépine) erinnernd.

Zum Vergleiche wurde versucht, in dem eben beschriebenen Triazobenzaldehyd die Aldehyd- durch die Cyan-Gruppe zu ersetzen.

p-Triazobenzonitril, $N_3.C_6H_4.CN$.

Um zu dieser Verbindung zu gelangen, wurde zunächst versucht, aus Monoacetyl-*p*-phenylendiamin das Diazoimid darzustellen und dies zu verseifen.

p-Triazo-Acetanilid, $N_3.C_6H_4.NH.COCH_3$.

Farblose Krystalle (aus heissem Wasser) bräunen sich rasch an der Luft. Schmp. 124°.

$C_8H_8ON_4$. Ber. N 31.82. Gef. N 31.75.

Die Verseifung dieses Körpers bereitete indessen Schwierigkeiten, weder mit Alkalien, noch mit Säuren konnte die Acetylgruppe abgespalten werden.

Es wurde nun versucht, *p*-Nitrodiazobenzolimid mit Schwefelammonium zu reduciren, um zum Diazoimidoanilin zu kommen, es wurde jedoch die Diazoimidogruppe zuerst reducirt und Nitranilin gebildet.

Schliesslich wurde nun *p*-Nitrobenzonitril mit Eisen und Essigsäure reducirt.

Eisenfeile wurde mit 10-procentiger Essigsäure zu einem dicken Brei angerührt und der Nitrokörper portionenweise dazu gegeben. Das Gemisch erwärmt sich, man lässt die Temperatur nicht über 40—50° steigen, von Zeit zu Zeit fügt man etwas verdünnte Essigsäure hinzu. Zur Beendigung der Reaction lässt man noch 1—2 Stdn. unter Umrühren bei 50–60° stehen, versetzt mit Wasser und extrahirt das Amidobenzonitril mit Aether. Das gereinigte Amin wurde diazotirt, in das Perbromid und das Diazoimid verwandelt.

Das *p*-Triazobenzonitril krystallisirt aus Alkohol in schönen, farblosen Nadeln, die bei 70° schmelzen und leicht in Alkohol, Aether und Benzol löslich sind.

$C_7H_4N_4$. Ber. N 38.88. Gef. N 38.88.

Der Geruch ist nur schwach.

3. Ueber einige Abkömmlinge des Acetophenons.

Da das *p*-Methoxyacetophenon sich durch einen sehr angenehmen Geruch auszeichnet und auch die *o*-Verbindung nach Tahara[1]) ein aromatisch riechendes Oel ist, so unternahmen wir es, die noch nicht beschriebene *m*-Verbindung, sowie dann auch das *m*-Cyanacetophenon und die *m*-Acetophenoncarbonsäure, bezw. deren Ester darzustellen.

m-Oxyacetophenon, $CH_3.CO.C_6H_4.OH$.

20 g *m*-Amidoacetophenon[2]) werden in 200 g Wasser + 3 Mol.-Gew. Schwefelsäure gelöst und diazotirt, darauf 1½ Stdn. gelinde erwärmt. Am Ende entwickelt sich der Stickstoff stürmisch und die Flüssigkeit erwärmt sich von selbst. Das Reactionsproduct scheidet sich zum Theil als tiefbrauner Theer ab, der Rest krystallisirt nach einigen Stunden aus dem Filtrat in hübschen Kryställchen. Aus dem Theer gewinnt man die Substanz durch Auskochen mit Wasser unter Zusatz von Thierkohle.

Farblose Blättchen, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, auch in heissem Wasser, wenig in kaltem. Schmp. 95°.

$C_8H_8O_2$. Ber. C 70.59, H 5.88.
Gef. „ 70.11, „ 5.94.

Methyläther. Das Phenol wird mit Kalilauge und Jodmethyl 1 Std. im Rohr auf 100° erwärmt. Helles, farbloses Oel, kocht unter 12 mm Druck bei 128—129°.

$C_9H_{10}O_2$. Ber. C 72.00, H 6.66.
Gef. „ 71.56, „ 6.56.

Im Gegensatz zu der *p*- und *o*-Verbindung ist dieses *m*-Derivat fast geruchlos, es riecht nur ganz schwach acetophenonartig.

m-Cyanacetophenon (*m*-Acetobenzonitril),

$CN.C_6H_4.CO.CH_3$.

Aus *m*-Amidoacetophenon nach Sandmeyer; durch Wasserdampfdestillation gereinigt. Weisse Nädelchen (aus Alkohol), Schmp. 95—99°.

C_9H_7ON. Ber. N 9.67. Gef. N 9.92.

Auch dieses Cyanid ist fast geruchlos.

[1]) Diese Berichte 26, 1868.

[2]) Gute Vorschriften zur Darstellung von *m*-Nitro- und *m*-Amidoacetophenon sollen in nächster Zeit bei Gelegenheit anderer Untersuchungen über Acetophenonderivate veröffentlicht werden.

Acetophenon-*m*-Carbonsäure (*m*-Acetobenzoësäure), $CH_3.CO.C_6H_4.COOH$.

Das Nitril wird mit 20-procentiger, wässriger Kalilauge 1—1½ Stunden gekocht. Aus der Lösung fällt man die Säure mit Salzsäure.

Feine, weisse Nadeln (aus heissem Wasser) vom Schmp. 172°, leicht löslich in kochendem Wasser, in Aether und in Alkohol, schwer in Benzol und in Chloroform.

$C_9H_8O_3$. Ber. C 65.85, H 4.87.
Gef. » 65.64, » 4.85.

Methylester. Durch Behandeln der methylalkoholischen Lösung der Säure mit Salzsäuregas erhalten. Gänzlich geruchloses Oel.

m-Triazoacetophenon, $CH_3.CO.C_6H_4.N_3$.

Gelbliches Oel, fast geruchlos.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass in der Acetophenonreihe die *m*-Stellung für osmophore Gruppen die ungünstigste ist.

II. Ueber die Darstellung von Diazoimiden.
(*Triazoverbindungen.*)

Die Methode, die Diazoimide vermittelst der Perbromide darzustellen, führt in sehr vielen Fällen (wenn auch oft mit schlechter Ausbeute, was von der Natur der zu diazotirenden Base abhängt) zum Ziel; bequem kann man sie indessen nicht nennen, vor Allem gestattet sie das Arbeiten im Grossen nicht. Von den vielen anderen Verfahren, nach welchen man zu Diazoimiden gelangt, dürfte wohl dasjenige, das auf der Einwirkung der Diazoverbindungen auf Hydroxylamin beruht, als sehr brauchbar bezeichnet werden. Es würde ihm aber der verhältnissmässig hohe Preis des Hydroxylamins entgegenstehen; wir versuchten deshalb, ob nicht an Stelle desselben das billigere und leicht zu erhaltende hydroxylamindisulfosaure, bezw. -monosulfosaure Kalium zu verwenden wäre. Einige Versuche, welche wir mit diesen Salzen anstellten, zeigten, dass die Brauchbarkeit dieses Verfahrens auf Basen mit negativen Substituenten im Benzolkern beschränkt bleibt; mit stärkeren Basen, bezw. mit deren Diazoverbindungen scheint hydroxylamindisulfosaures Salz nicht zu reagiren.

Das hydroxylamindisulfosaure Kalium wurde nach den Angaben von Raschig[1]) dargestellt; zum Gebrauch wurde das Salz durch

[1]) Ann. d. Chem. 241, 183.

kurzes Erwärmen mit Wasser (1 : 40) gelöst, sodass sich in der Lösung grösstentheils das Monosulfonat befand.

1. *p*-Nitranilin. 2 g *p*-Nitranilin, kalt mit 4 Mol.-Gew. Salzsäure und 1 Mol.-Gew. Nitrit diazotirt, wurden zu einer kalten Lösung von 8 g (2½ Mol.-Gew.) hydroxylaminsulfosaurem Salz in 320 ccm Wasser gegeben. Nach wenigen Minuten schon erfolgt die Abscheidung der gelben Flocken des Diazoimids; das Filtrat davon kuppelt nicht mehr.

Die Ausbeute ist nahezu theoretisch, das Rohproduct zeigt den Schmp. 70° statt 72°.

2. *m*-Nitranilin. Wurde bei Gegenwart von 3 Mol.-Gew. Salzsäure diazotirt, auch hier trat nach wenigen Minuten Ausscheidung hellgelber Kryställchen des Diazoimids ein; sie besassen sofort den richtigen Schmp. von 52°.

3. *p*-Amidobenzoësäuremethylester. 2 g Chlorhydrat des Esters, mit 2 Mol.-Gew. Salzsäure diazotirt, 2 Mol.-Gew. hydroxylamindisulfosaures Kalium kamen zur Verwendung. Die Flüssigkeit beginnt sich nach einer Viertelstunde zu trüben, allmählich scheidet sich das Diazoimid in einer Ausbeute von 90 pCt. in schönen, gelblichen Blättchen aus.

Gleichzeitig mit den Versuchen mit diesen drei Basen wurden auch Parallelversuche mit denselben Mengen angestellt, bei denen aber salzsaures Hydroxylamin (2 Mol.-Gew.) zur Verwendung gelangte.

Bei den Nitranilinen begann die Ausscheidung des Diazoimids einige Minuten später, als mit dem sulfosauren Salze, beim Amidobenzoësäureester dagegen fängt dieselbe erst nach anderthalb Stunden an.

4. *p*-Bromanilin. Nach dem Zusammenbringen der Diazoniumlösung mit der Hydroxylaminverbindung trübt sich die Flüssigkeit nach 20—30 Minuten, nach einigen Stunden ist die Abscheidung des Diazoimids vollendet. Angenehm aromatisch riechende Krystalle vom Schmp. 20°.

5. Versuche mit Anilin und *p*-Toluidin. Bei Anwendung von Diazobenzolchlorid und Diazotoluolchlorid wurde nach dieser Methode nur eine minimale Spur der Diazoimide nach langem Stehen durch Extraction der kaum getrübten Lösungen mit Aether erhalten (der Aether wurde, um etwa vorhandenes Phenol zu entfernen, mit einigen Tropfen Natronlauge gewaschen), aus 9.3 g Anilin z. B. weniger als 0.5 g eines Oeles, von dem noch nicht einmal mit Sicherheit gesagt werden kann, dass es vielleicht Diazoimidobenzol war.

Macht man die Lösungen mit Soda alkalisch, so fällt, da unter diesen Bedingungen aus hydroxylaminmonosulfosaurem Kalium Hydroxylamin entsteht, das Diazoimid zusammen mit Anilin oder Toluidin[1]) aus.

Mülhausen i. Els. Chemie-Schule

565. St. v. Kostanecki, A. Rożycki und J. Tambor: Synthese des Luteolins.

(Eingegangen am 26. November.)

Der im Wau (Reseda luteola) enthaltene gelbe Farbstoff wurde im Jahre 1832 von Chevreul[2]) isolirt und mit dem Namen Luteolin belegt. Alsdann haben Moldenhauer[3]), Schützenberger und Paraf[4]), Rochleder und Breuer[5]), sowie Hlasiwetz und Pfaundler[6]) das Luteolin weiter untersucht.

Die hauptsächlichsten Ergebnisse dieser Arbeiten lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Das Luteolin besitzt die Formel $C_{20}H_{14}O_8$ (Moldenhauer), $C_{12}H_8O_5$ (Schützenberger und Paraf), $C_{15}H_{10}O_6$ (Hlasiwetz und Pfaundler).

2. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert es nach Rochleder und Breuer: Phloroglucin (Nachweis durch Krystallform, Geschmack, Eisenchloridreaction, Analyse) und Protocatechusäure (Nachweis durch Eisenchloridreaction, Analyse).

In neuerer Zeit (1896) haben A. G. Perkin[7]) und Herzig[8]) Arbeiten über das Luteolin veröffentlicht.

Es ist das Verdienst Perkin's, die Richtigkeit der Hlasiwetz'schen Formel für das Luteolin bewiesen zu haben. Er stellte ferner fest, dass beim Acetyliren des Luteolins eine Tetraacetylverbindung entsteht. Seine übrigen Ermittelungen über das Luteolin waren aber anfangs unrichtig und wurden durch das Eingreifen Herzig's verbessert.

[1]) Vergl. J. Mai, diese Berichte 25, 372.
[2]) Journ. de Chimie méd., Bd. 6, 157 (Berz. Jahresb. 11, 280).
[3]) Ann. d. Chem. 100, 180.
[4]) Bull. soc. chim. I. Série, 1861. 18.
[5]) Wiener Acad. Ber. 54 (2. Abth.), 127 (Zeitschr. f. Chemie 1866, 602).
[6]) Journ. für prakt. Chem. 94, 94.
[7]) Journ. Chem. Soc. 69, 206 und 799.
[8]) Diese Berichte 29, 1013 und Monatshefte f. Chemie 17, 421.

Das Studium der Alkylderivate des Luteolins ergab, dass das Luteolin gelbe Trialkylderivate liefert, welche beim Acetyliren in weisse Trialkylmonoacetylproducte übergehen. Beim Aethyliren des Luteolins erhielt Herzig neben dem Triäthyläther noch eine zweite, farblose Verbindung, die sich bei näherer Untersuchung[1]) als Luteolintetraäthyläther erwies.

Auf Grund der Aehnlichkeit des Luteolins mit den Farbstoffen der Flavongruppe und unter Berücksichtigung der von Rochleder und Breuer ermittelten Spaltungsproducte, ertheilte Perkin dem Luteolin die Formel des 1.3.3'.4'-Tetraoxyflavons.

Vor Kurzem, als wir bereits das synthetische Luteolin, allerdings nicht in ganz reinem Zustande, in den Händen hatten, hat Perkin[2]) eine dritte Mittheilung über das Luteolin publicirt, in der er angiebt, dass durch mässige Einwirkung von Kalihydrat Acetobrenzcatechin,



entsteht. Wenn Perkin diese Thatsache als eine Bestätigung der für das Luteolin angenommenen Formel ansieht, so ist das folgendermaassen zu verstehen.

Perkin nimmt offenbar an, dass die Spaltung des Luteolins ganz analog derjenigen des Chrysins nach folgenden Gleichungen stattfindet:

$$\underset{\text{Luteolin}}{C_{15}H_{10}O_6} + 3H_2O = \underset{\text{Phloroglucin}}{C_6H_3(OH)_3} + \underset{\text{Protocatechusäure}}{C_6H_3(OH)_2.COOH} + \underset{\text{Essigsäure}}{CH_3.COOH}$$

$$\underset{\text{Luteolin}}{C_{15}H_{10}O_6} + 2H_2O = \underset{\text{Phloroglucin}}{C_6H_3(OH)_3} + \underset{\text{Acetobrenzcatechin.}}{C_6H_3(OH)_2.CO.CH_3} + CO_2$$

Wenn nun das Luteolin neben Phloroglucin

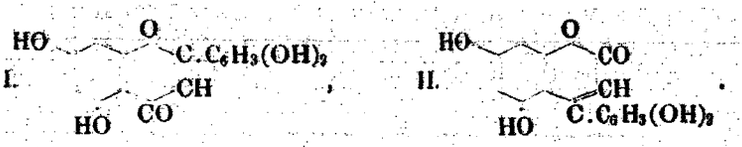
einerseits: $C_6H_3(OH)_2.COOH + CH_3.COOH$,
andererseits: $C_6H_3(OH)_2.CO.CH_3 + CO_2$

ergiebt, so spricht dies für die Präexistenz einer Kohlenstoffkette im Luteolin, wie sie in der Benzoylessigsäure vorhanden ist. (Vergl. Kostanecki: Ueber das Chrysin, diese Berichte 26, 2903). Dieser Anschauung tragen zwei Formeln für das Luteolin Rechnung, zu denen man in ungezwungener Weise gelangt, wenn man die Formeln

---

[1]) Diese Berichte 30, 656.
[2]) Proceedings Chem. Soc. 15, 242.

des Phloroglucins und der 3,4-Dioxy-Benzoylessigsäure unter Austritt der Elemente zweier Wassermoleküle mit einander combinirt:



Beide Formeln enthalten vier Hydroxylgruppen, erklären also die Existenz einer Tetraacetylverbindung.

Wegen der Aehnlichkeit des Luteolins mit den Flavonfarbstoffen konnte man die Formel I vorziehen, indessen blieb die Formel II doch nicht ganz ausgeschlossen, indem beim Luteolin die Analogie mit den Oxyflavonen und Oxyxanthonen weniger scharf dargelegt wurde, als es beim Chrysin und Apigenin der Fall gewesen war. Das Luteolin liefert in Analogie mit solchen Oxyflavonen und Oxyxanthonen, die eine Hydroxylgruppe in *o*-Stellung zu dem Carbonyl enthalten, einen gelb gefärbten Triäthyläther, daneben aber entsteht abnorm der Tetraäthyläther.

Eine gewichtige Stütze für die in Rede stehende Analogie wäre die Feststellung gewesen, ob der Luteolintriäthyläther ein schwer lösliches, intensiv gelb gefärbtes Natriumsalz liefert, aber diese Angabe fehlt sowohl in den Arbeiten Perkin's als auch Herzig's.

Durch die Synthese des Luteolins ist heute die Richtigkeit der Formel I erwiesen.

Wir sind zum Luteolin auf ganz analoge Weise gelangt, wie Emilewicz, Kostanecki und Tambor[1]) zum Chrysin. Die Ausarbeitung der Synthese dauerte länger als vorausgesehen werden konnte, da wir, wie aus der nachstehenden Schilderung ersichtlich, bei jedem Schritte auf unerwartete Schwierigkeiten stiessen.

Die vollständige Erforschung des Luteolins interessirte uns nicht nur in historischer Hinsicht — es ist das älteste europäische Gelb; der Wau wurde schon zur Zeit Julius Cäsar's von den Galliern und den Völkern nördlich der Alpen zum Färben benutzt[2]) —, sondern auch wegen der technischen Bedeutung, welche dieser schöne und echte Farbstoff noch heute für die Seidenfärberei besitzt. Nach Schützenberger[3]) übertreffen die Farben, welche die Mordants beim Ausfärben mit Wau annehmen, die durch Quercitronrinde er-

[1]) Diese Berichte 32, 2448.

[2]) Crookes, A practical handbook of dyeing and calico-printing, London 1874, 408; Wittstein, Handwörterbuch der Pharmakognosie des Pflanzenreichs.

[3]) Die Farbstoffe mit besonderer Berücksichtigung ihrer Anwendung in der Färberei und Druckerei. 1873. 431.

zeugten bedeutend an Echtheit und nähern sich in dieser Hinsicht den Krappfarben.

Einwirkung des Piperonylsäureäthylesters auf den Phloracetophenontrimethyläther.

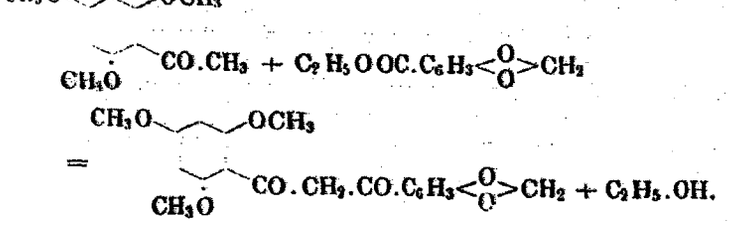
Nach der Synthese des Chrysins haben wir sofort Parallelversuche zur Gewinnung des Luteolins angestellt, indessen mussten zuerst die Bedingungen zur Darstellung des erforderlichen β-Diketons aufgefunden werden, da der Piperonylsäureester nicht unter denselben Bedingungen wie der Benzoësäureäthylester mit Phloracetophenontrimethyläther in Reaction tritt.

Nach längerem Suchen gelang es uns, die beiden Componenten nach demselben Verfahren zu einem β-Diketon zu paaren, welches wir inzwischen auch für die Paarung des Anissäureesters mit dem Phloracetophenontrimethyläther verwerthet hatten[1]).

2.4.6-Trimethoxy-3'.4'-Methylendioxy-Benzoylacetophenon,

$$(\overset{2.4.6}{CH_3O})_3C_6H_2.\overset{1}{CO}.CH_2.\overset{1'}{CO}.C_6H_3<\overset{3'.4'}{\underset{O}{O}}>CH_2.$$

In eine Lösung von 4.3 g Phloracetophenontrimethyläther und 4 g Piperonylsäureäthylester in 30 ccm Xylol werden 0.5 g granulirtes Natrium eingetragen und das Ganze 10—12 Stdn. im Oelbade auf 120° erhitzt. Nach dieser Zeit ist das metallische Natrium verschwunden. Man setzt nun Wasser hinzu, säuert mit Essigsäure schwach an und schüttelt mit Aether aus. Der ätherischen Schicht wird das gebildete β-Diketon durch verdünnte Natronlauge entzogen und aus der alkalischen Lösung durch Einleiten von Kohlensäure ausgefällt. Der abfiltrirte Niederschlag wird nun in Alkohol gelöst und die Lösung mehrere Stunden sich selbst überlassen. Es setzt sich an den Wänden des Gefäßes eine röthlich gefärbte, harzige Masse ab, von der sich die Lösung bequem abgiessen lässt. Nach dem Einengen der Letzteren krystallisirt das β-Diketon in gelblichen Warzen oder Krystallkrusten aus, die zur völligen Reinigung nochmals aus Alkohol umkrystallisirt werden. In reinem Zustande krystallisirt das nach folgender Gleichung:



[1]) Czajkowski, Kostanecki, Tambor, diese Berichte 33, 1988.

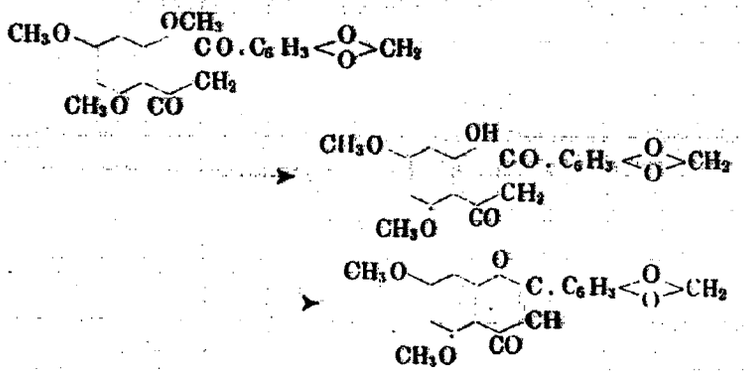
entstandene 2.4.6-Trimethoxy-3'.4'-Methylendioxy-Benzoylacetophenon in schwach gelblichen Nädelchen, die bei 115° schmelzen und deren alkoholische Lösung durch Eisenchlorid schmutzig roth gefärbt wird.

$C_{19}H_{18}O_7$. Ber. C 63.68, H 5.02.
Gef. » 63.31, » 4.98.

Verhalten des 2.4.6-Trimethoxy-3'.4'-Methylendioxy-Benzoylacetophenons beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure.

Das fein pulverisirte β-Diketon ergab nach dem Kochen mit Jodwasserstoffsäure ein Product, welches Thonerdebeize schön gelb anfärbte, demnach das erwartete 1.3.3'.4'-Tetraoxyflavon enthalten konnte. Alle Versuche aber, dieses etwa gebildete Flavonderivat durch Krystallisation von roth gefärbten Nebenproducten zu trennen und es rein darzustellen, scheiterten. Wir versuchten das Reactionsproduct durch Sublimation zu reinigen, erhielten aber nur eine geringe Menge eines aus gelblichen, feinen Nädelchen bestehenden Sublimats.

Da es uns möglich erschien, dass bei der Reaction ein Theil des β-Diketons in einem anderen Sinne, als die bisher studirten o-Methoxy-β-Diketone, durch Jodwasserstoffsäure verändert worden sei, so haben wir die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf das in Rede stehende β-Diketon schrittweise verfolgt. Es hat sich gezeigt, dass dieses β-Diketon durch kurzes Kochen mit Jodwasserstoffsäure ziemlich glatt in das 1.3-Dimethoxy-3'.4'-Methylendioxyflavon übergeht:



1.3-Dimethoxy-3'.4'-Methylendioxyflavon,

$$C_{15}H_6O_2(\overset{1.3}{OCH_3})\left(<\!\overset{O}{O}\!>\overset{3'.4'}{CH_2}\right).$$

Das fein pulverisirte β-Diketon — man kann hierzu das aus der alkalischen Lösung mit Kohlensäure ausgefällte, rohe β-Diketon

benutzen — wird in heisse Jodwasserstoffsäure eingetragen und einige Minuten lang erhitzt. Man giesst alsdann das Ganze in Natriumbisulfitlösung, filtrirt den entstandenen Niederschlag ab und zieht ihn mit verdünnter Natronlauge aus. Der hinterbleibende feste Rückstand wird zunächst aus Alkohol und dann aus Xylol umkrystallisirt. Das 1.3-Dimethoxy-3'.4'-Methylendioxyflavon ist in Alkohol schwer löslich. Seine alkoholische Lösung besitzt eine schwach blauviolette Fluorescenz. Es krystallisirt aus Alkohol in langen, zu Rosetten gruppirten, weissen, seideglänzenden Nadeln vom Schmp. 232°, die sich beim Benetzen mit concentrirter Schwefelsäure rein gelb färben und eine gelbe, grünlich fluorescirende Lösung ergeben.

$C_{18}H_{14}O_6$. Ber. C 66.27, H 4.29.
Gef. » 66.15, 66.25, » 4.16, 4.52.

Die Entstehungsweise und die Eigenschaften des eben beschriebenen Körpers lassen wohl kaum einen Zweifel darüber zu, dass hier thatsächlich das 1.3-Dimethoxy-3'.4'-Methylendioxyflavon vorliegt. Wider Erwarten lässt sich der Körper aber durch weiteres Kochen mit Jodwasserstoffsäure nicht glatt in das 1.3.3'.4'-Tetraoxyflavon überführen. Wir haben ziemlich viele Versuche angestellt, da wir die Reaction erzwingen wollten, erhielten indessen stets ein ähnliches Reactionsgemisch, wie beim Kochen des 2.4.6-Trimethoxy-3'.4'-Methylendioxy-Benzoylacetophenons mit Jodwasserstoffsäure.

Wir gelangten allerdings nach mehrmaligem Umkrystallisiren des Productes aus verdünntem Alkohol zu einem gelben Körper, welcher Thonerdebeize schön gelb anfärbte und der bei der Analyse die auf ein Tetraoxyflavon stimmenden Zahlen ergab:

$C_{15}H_{10}O_6$. Ber. C 62.93, H 3.49.
Gef. » 62.31, » 4.11.

Jedoch war das Präparat nicht deutlich krystallisirt und schmolz unscharf unterhalb 300°.

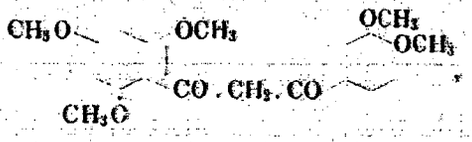
Von der Vermuthung ausgehend, dass vielleicht das beim Entalkyliren abgespaltene Methylenjodid nachtheilig auf das bei der Reaction entstehende Luteolin oder dessen Aether eingewirkt hätte, haben wir uns schliesslich entschlossen, von einem β-Diketon auszugehen, das keine Methylengruppe enthielt.

Einwirkung des Veratrumsäureäthylesters auf den Phloracetophenontrimethyläther.

6 g Veratrumsäureäthylester und 2 g Phloracetophenontrimethyläther werden zusammengeschmolzen und in diese Masse 0.3 g granulirtes Natrium eingetragen. Nach 1—2 stündigem Erhitzen im Oelbade (Badtemperatur 120°) wird die Schmelze mit kaltem Wasser übergossen, mit Essigsäure schwach angesäuert und das Ganze mit Aether ausgeschüttelt. Das entstandene β-Diketon wird der ätherischen

Schicht durch verdünnte Natronlauge entzogen und durch Einleiten von Kohlensäure als flockiger, fast weisser Niederschlag ausgefällt. Derselbe lässt sich abfiltriren und trocknen, indessen gelang es uns bisher nicht, ihn in krystallisirter Form zu erhalten. In Alkohol ist er leicht löslich; aus verdünntem Alkohol scheidet er sich ölig aus.

Dass dieser Körper, der die Reactionen des 2.4.6.3'.4'-Pentamethoxy-Benzoylacetophenons,



zeigt, im Hinblick auf eine mögliche Synthese des Quercetins (siehe Kostanecki, diese Berichte 30, 2905) weiter untersucht wird, ist selbstverständlich.

Verhalten des 2.4.6.3'.4'-Pentamethoxy-Benzoylacetophenons beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure.

Trägt man das fein pulverisirte β-Diketon in warme Jodwasserstoffsäure (1.96) ein, so schmilzt es zu einem Oel; nach einigem Kochen beginnt jedoch, sich ein fester Niederschlag abzuscheiden. Um direct zum Luteolin zu gelangen, muss man das Kochen längere Zeit fortsetzen. Das erhaltene Reactionsgemisch wird alsdann in Natriumbisulfitlösung eingetragen und der abfiltrirte Niederschlag mehrere Male aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, bis ein unter dem Mikroskop einheitlich aussehendes Präparat resultirt, das aus concentrisch gruppirten Nädelchen, frei von den anfänglich daneben auftretenden Blättchen, besteht. Das erhaltene Product schmolz bei 327° und besass die Eigenschaften des Luteolins, indessen war es noch nicht rein gelb gefärbt. Zur vollständigen Reinigung haben wir es durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat acetylirt und das entstandene Tetraacetylproduct verseift.

Das Tetraacetylluteolin, $C_{15}H_6O_2(O.COCH_3)_4$, ist schwer löslich in Alkohol und krystallisirt in prachtvollen, seideglänzenden, rein weissen Nadeln, die bei 222—224° langsam schmelzen.

Die Acetylverbindung des natürlichen Luteolins aus dem Wau schmilzt nach Perkin bei 213—215°, nach Herzig bei 221—225°, die Acetylverbindung des Luteolins aus der Petersilie erweicht nach freundlicher Mittheilung des Hrn. Vongerichten bei 215° und schmilzt bei 220—222°.

$C_{23}H_{18}O_{10}$. Ber. C 60.79, H 3.96.
Gef. » 60.95, » 4.27.

Luteolin, $C_{15}H_{10}O_6$.

Die Verseifung des Tetraacetylluteolins wird durch kurzes Kochen mit Jodwasserstoffsäure bewerkstelligt. Den durch Eingiessen in Natriumbisulfitlösung erhaltenen Niederschlag haben wir in Alkohol gelöst und die alkoholische Lösung mit viel siedendem Wasser versetzt. Es schieden sich concentrisch gruppirte, blassgelbe, seideglänzende Nadeln ab, die, lufttrocken bei 150° getrocknet, einen Gewichtsverlust erlitten, der 1 Mol. Krystallwasser entspricht.

$C_{15}H_{10}O_6 + H_2O$. Ber. H_2O 5.92. Gef. H_2O 6.20.

$C_{15}H_{10}O_6$. Ber. C 62.93, H 3.49.

Gef. » 62.99, » 3.73.

Ueber den Schmelzpunkt des natürlichen Luteolins äussert sich Moldenhauer folgendermaassen:

»Bei einer Temperatur, welche höher liegt als 320°, schmilzt das Luteolin zu einer schwach braunen Masse unter theilweiser Zersetzung. Genau konnte ich den Schmelzpunkt nicht bestimmen, mein Thermometer zeigte nicht mehr als 320°, doch liegt der Schmelzpunkt nicht viel höher, da in schmelzendem Blei auch der Farbstoff schmilzt.«

Seit jener Zeit ist der Schmelzpunkt des Luteolins nicht bestimmt worden. Es war uns deshalb sehr willkommen, dass uns Hr. Vongerichten den Schmelzpunkt des Luteolins aus der Petersilie zu 326—328° angab. Unser Luteolin schmolz bei 328—329.5°. Die Reactionen des Luteolins — Sublimirbarkeit, grüne Färbung durch Eisenchlorid, Purpurfarbe durch Natriumamalgam + Salzsäure, Lösungsfarbe in concentrirter Schwefelsäure[1]) (Krystalle intensiv gelb, Lösung grünlich-gelb) — zeigte auch unser Präparat.

Wir haben schliesslich sowohl Vongerichten's Luteolin aus der Petersilie, als auch das synthetische Luteolin und den käuflichen Wauextract auf den von Albert Scheurer und Brylinski[2]) hergestellten Streifen, welche 19 verschiedene, metallische Beizen enthalten, ausgefärbt und völlig identische Färbungen erhalten. Hervorzuheben sind die schönen jonquillegelben Färbungen auf Thonerdebeize.

Bern. Universitäts-Laboratorium.

[1]) Vergl. die Arbeit Vongerichten's: »Ueber Luteolinmethyläther aus einem neuen Glucoside der Petersilie« (diese Berichte 32, 2334). Die Angabe Moldenhauer's, dass concentrirte Schwefelsäure das Luteolin mit rothgelber Farbe aufnimmt, wird wohl auf eine Verunreinigung seines Luteolins zurückzuführen sein.

[2]) Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse, 1897, Mai—Juin.

566. C. Harries und Maurus Weiss: Ueber eine Darstellungsweise des Hydantoïns.

[Aus dem I. chemischen Universitätslaboratorium zu Berlin.]

(Eingegangen am 29. November.)

Die bisher bekannten Methoden zur Darstellung[1]) des Hydantoïns sind zur präparativen Bereitung grösserer Mengen dieses interessanten Körpers nicht gerade besonders bequem. Schon vor 5 Jahren hat der Eine von uns Versuche angestellt, das Hydantoïn leichter zugänglich zu machen, die erst jetzt zum Abschluss gebracht werden konnten.

Das käufliche Glykocoll lässt sich sehr leicht in salzsauren Glykocollester überführen, dieser setzt sich mit Kaliumcyanat in wässriger Lösung zum Hydantoïnsäureäthylester um, aus welchem beim Schmelzen oder Eindampfen mit Salzsäure[2]) Hydantoïn gewonnen wird:

$$HCl.NH_2.CH_2.COOC_2H_5 + KONC = NH_2.CO.NH.CH_2.COOC_2H_5 + KCl.$$

$$NH_2.CO.NH.CH_2.COOC_2H_5 = \begin{matrix} CH_2.NH \\ | \\ CO.NH \end{matrix}\!\!>\!CO + C_2H_5.OH.$$

Diese Reactionen gehen sehr glatt und fast quantitativ von statten.

Zur Darstellung des salzsauren Glykocoll**äthylesters**[3]) haben wir nach dem Vorgang von **Hantzsch** und **Silberrad**[4]) je 25 g Glykocoll mit höchstens 80 ccm absolutem Alkohol übergossen und unter Erwärmen auf dem Wasserbade wohlgetrocknetes Salzsäuregas bis zur vollständigen Auflösung eingeleitet. Beim Erkalten scheidet sich der salzsaure Glykocollester in beinahe quantitativer Ausbeute ab. Derselbe kann nach dem Waschen mit absolutem Alkohol direct weiter verwendet werden.

Darstellung des Hydantoïnsäureäthylesters.

Molekulare Mengen salzsauren Glykocollesters und möglichst frisch nach der schönen **Erdmann**'schen Methode[5]) bereiteten reinen Kaliumcyanats werden in gesättigten, wässrigen Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur vermischt. Nach kurzer Zeit scheidet sich der Hydantoïnester in weissen Krystallnadeln aus. Zur Entfernung geringer Mengen von Chlorkalium krystallisirt man aus 4 Theilen absoluten Alkohols um, aus dem die Substanz in weissen, vieleckigen

[1]) **Baeyer**, diese Berichte 8, 612, Ann. d. Chem. 130, 158. **Ausschütz**, Ann. d. Chem. 254, 260. **Wislicenus**, Ann. d. Chem. 165, 103.

[2]) **Mouneyrat**, diese Berichte 33, 2393.

[3]) **Curtius, Goebel**, Journ. f. prakt. Chem. [2] 37, 159.

[4]) Diese Berichte 33, 70. [5]) Diese Berichte 26, 2442.

Krystallen anschiesst. Die Ausbeute beträgt 90 pCt. der Theorie. Der Hydantoïnester ist unlöslich in Aether und wird aus der Lösung in Alkohol durch Aether krystallinisch gefällt, von heissem Wasser wird er leicht aufgenommen und krystallisirt daraus in derben Nadeln vom Schmp. 135°. Der Hydantoïnester giebt mit Natriumnitrit und Salzsäure einen Nitrosokörper vom Schmp. 66—67°.

0.319 g Sbst. (im Vacuum getrocknet): 0.4804 g CO_2, 0.1974 g H_2O. — 0.1546 g Sbst.: 26.6 ccm N (27°, 766 mm).

$NH_2.CO.NH.CH_2.COOC_2H_5$. Ber. C 41.09, H 6.85, N 19.18.
Gef. » 41.07, » 6.87, » 19.15.

Darstellung von Hydantoïn durch Schmelzen von Hydantoïnsäureester.

2 g des Esters wurden im Schwefelsäurebade auf 135° circa 7 Stdn. erhitzt. Nach dem Erkalten der Schmelze wird mit Alkohol extrahirt und das daraus beim Einengen der Lösung sich abscheidende Product nochmals aus demselben Lösungsmittel umkrystallisirt. Das Hydantoïn scheidet sich in weissen, warzenförmig angeordneten Nadeln ab, welche den schon bekannten Schmp. von 215° zeigen. Die Ausbeute beträgt 0.7 g oder 60 pCt. der Theorie, für Glykocoll 51 pCt. der Theorie. Erhitzt man den Hydantoïnester etwas höher, so bildet sich nur eine schmierige Masse, welche wenig Hydantoïn enthält.

0.2542 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.3344 g CO_2, 0.0902 g H_2O. — 0.1754 g Sbst.: 48.8 ccm N (28°, 765 mm).

$C_3H_4O_2N_2$. Ber. C 36.00, H 4.00, N 28.00.
Gef. » 35.87, » 3.93, » 27.90.

Darstellung von Hydantoïn durch Eindampfen mit Salzsäure.

Diese von Mouneyrat bereits beim Phenylhydantoïn angewendete Methode ist der Ersteren wegen besserer Ausbeute vorzuziehen. 19 g Hydantoïnsäureester wurden mit etwas mehr als der zur Lösung nöthigen Menge 25-procentiger Salzsäure auf dem Wasserbade eingedampft. Der weisse Rückstand besteht aus fast reinem Hydantoïn und liefert beim Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol eine quantitative Ausbeute, 6.8 g. Zu bemerken ist, dass der Schmelzpunkt dieses Productes etwas höher als der des nach dem vorigen Verfahren dargestellten Körpers liegt. Ob hier eine Isomerie vorliegt, können wir noch nicht mit Bestimmtheit aussprechen. Schmp. 217—220°.

0.3042 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.3994 g CO_2, 0.1112 g H_2O. — 0.1538 g Sbst.: 37.8 ccm N (21°, 756 mm).

$C_3H_4O_2N_2$. Ber. C 36.00, H 4.00, N 28.00.
Gef. » 35.80, » 4.05, » 27.82

Wir haben schon eine ganze Reihe Versuche zur Darstellung von Derivaten des Hydantoïns angestellt, welche wir später eingehend publiciren werden.

Der Salzsäure-Glycinester setzt sich in analoger Weise wie mit Kaliumcyanat auch mit Rhodankalium beim Erwärmen um und man erhält den Thiohydantoïnsäureäthylester; es ist nun aber bisher noch nicht gelungen, aus diesem Product das normale Thiohydantoïn. $CH_2.NH$ $CO.NH$ >CS, nach den angegebenen Methoden zu erhalten.

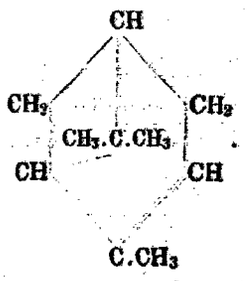
---

567. F. W. Semmler: Zur Camphenfrage.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. F. W. Semmler.)

Die Uebergänge, welche vom Pinentypus in den Camphentypus führten, sind sowohl für die Constitution des Pinens als auch des Camphens von grosser Bedeutung; da ich mich seit Jahren mit der Constitution des Pinens beschäftigt habe, war es für mich nothwendig geworden, um die aus meinen Resultaten gezogenen Schlüsse weiter zu stützen, auch die Constitution des Camphens weiter zu beleuchten.

Der dermalige Thatbestand in Betreff der Constitution des Pinens und Camphens, wie auch namentlich des Ueberganges von Ersterem in Letzteres ist folgender. Dem Orthopinen[1]) gebe ich nach den Untersuchungen von Tiemann und Semmler[2]), von Baeyer[3]), Wagner[4]) folgende Constitution:

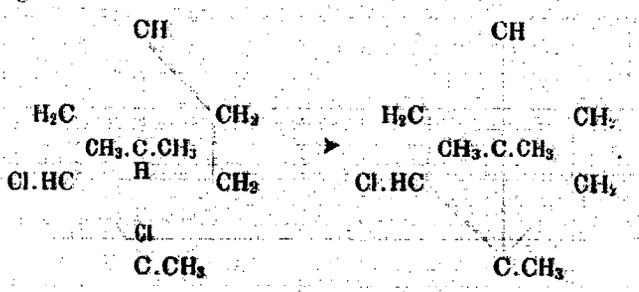


Lässt man auf trocknes Pinen trocknen Chlorwasserstoff einwirken, so erhält man den künstlichen Campher, $C_{10}H_{17}Cl$, Schmp. 125°. Dieses Pinenhydrochlorid gehört nicht mehr dem Pinentypus an, sondern der Campherreihe. Bei seiner Bildung muss demnach

---

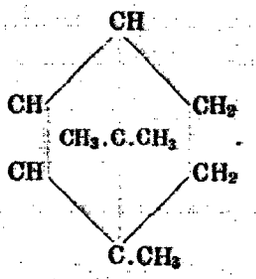
[1]) Vergl. Semmler, diese Berichte 33, 1455.
[2]) Diese Berichte 28, 1345. [3]) Diese Berichte 29, 22.
[4]) Diese Berichte 21, 1236.

eine gleichzeitige Sprengung des Vierringes unter Hinzutritt von Salzsäure, sowie eine Anlagerung von Salzsäure an die doppelte Bindung statthaben; jedoch in statu nascendi wird aus diesem Dichlorhydrat sofort wieder unter Abspaltung eines Moleküls Salzsäure das Kohlenstoffskelett des Camphers gebildet. Durch folgende Formeln wird der Vorgang erläutert:



In gleicher Weise wirken Bromwasserstoff[1]) und Jodwasserstoff auf Pinen ein. Durch dieses Halogensubstitutionsproduct vom Camphertypus hindurch führt der Weg zum Camphen.

Es muss zur Bildung von Camphen aus $C_{10}H_{17}Cl$ also Halogenwasserstoff abgespalten werden; diese Halogenwasserstoffabspaltung unter Bildung des Camphens findet jedoch nur äusserst schwierig statt, und zwar häufig erst bei Gegenwart von freien Säuren, welche meistentheils während der Reaction gebildet werden. Legen wir nun obige Formel dem künstlichen Campher, $C_{10}H_{17}Cl$, zu Grunde, so sollte man annehmen, dass die Abspaltung eines Wasserstoffatoms, welches an ein benachbartes Kohlenstoffatom gebunden ist, keine Schwierigkeiten bereitet. Und in der That nehmen daher auch viele Forscher für das Camphen folgende Constitution[2]) an:



Mit dieser Auffassung Bredt's kann ich mich aber durchaus nicht einverstanden erklären, denn bei der Oxydation mit Kalium-

[1]) Vergl. Wallach, Ann. d. Chem. 239, 7. Wagner und Brickner, diese Berichte 32, 2302. Paparogli, diese Berichte 10, 84.

[2]) Vergl. Bredt, Ann. d. Chem. 310, 134.

permanganat müsste nach meiner Meinung Camphersäure entstehen; so oft und so vielfach ich aber auch die Versuche angestellt und verändert habe, niemals konnte ich bei der vorsichtigsten Oxydation in neutraler Lösung auch nur eine Spur von Camphersäure nachweisen; ich sehe durchaus keinen Grund ein, weshalb man nach Bredt annehmen soll, dass das hierbei entstehende Glykol sich umlagern sollte. Bestätigt wird diese meine Ansicht durch die Darstellung eines Terpens[1]), welches oxydirt Camphersäure liefert, und welchem event. obige Formel zukommt.

Sehen wir also von obiger Formel für das Camphen ab, so bleibt nichts anderes übrig, als anzunehmen, dass Halogenwasserstoff austritt bei der Bildung des Camphens unter Schaffung einer Brückenbindung; dann müsste dem Camphen, wenn keine weitere Umlagerung eintritt, eine gesättigte Constitution zukommen. In der That nehmen noch heute einige Forscher[2]) eine derartige Natur des Camphenmoleküls an. Es giebt, wie wir weiter unten sehen werden, eine ganze Reihe Reactionen, welche für eine derartige gesättigte Formel sprechen; als Hauptgrund gegen diese Auffassung spricht jedoch die Molekularrefraction[3]), welche zweifellos ein Increment einer doppelten Bindung aufweist. An dieser Stelle muss ich jedoch einfügen, dass dieses wichtige Argument steht und fällt mit der Annahme, dass ein derartiges Increment nur hervorgerufen wird durch eine doppelte Bindung; ob eventuell Brückenbindungen ebenfalls ein Increment bewirken, soll an anderer Stelle entschieden werden. Hinzufügen will ich nur noch, dass wir als klassisches Beispiel einer Brückenbindung nur das Tanaceton kennen, welches sonst keine doppelte Bindung aufweist. Während meiner vielfachen Publicationen über dieses Keton habe ich stets *darauf hingewiesen, dass die Molekularrefraction ein Increment* aufweist, welches nicht ganz so gross ist als das für eine doppelte Bindung, und dass ich diese Thatsache nicht durch theilweise Enolisirung erklären kann.

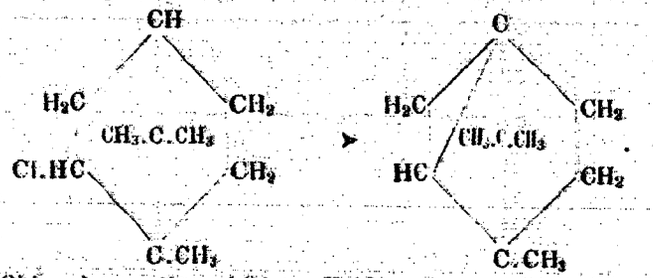
Wir müssen nach dem jetzigen Stande der Wissenschaft darnach annehmen, dass das Camphen eine doppelte Bindung enthält. Unzweifelhaft muss demnach obiges, intermediär entstehende, gesättigte Terpen durch Einwirkung von Säuren oder von hoher Temperatur einen Ring sprengen unter Schaffung einer doppelten Bindung. Welche Brückenbindung wird nun in obiger Formel gebildet und welcher Ring wird zerstört?

[1]) Vergl. Spitzer, Ann. d. Chem. 197, 129. Tschugaeff, Chem.-Zeitg. 24, 519. Wagner, diese Berichte 33, 2123.

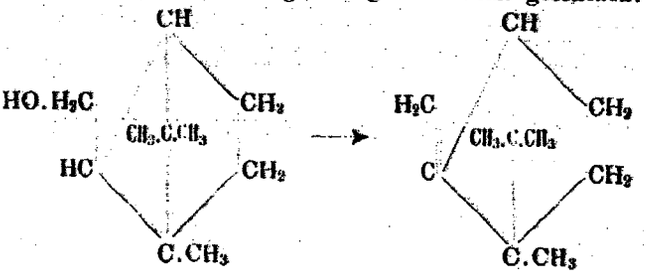
[2]) Vergl. J. E. Marsh, Chem. Centralbl. 1899, I, 790.

[3]) Vergl. Brühl, diese Berichte 25, 160. Wallach, Ann. d. Chem. 245, 210; 252, 136.

Allen Verhältnissen wird Rechnung getragen, wenn wir bei der Bildung des Camphens aus dem künstlichen Campher folgende Salzsäureabspaltung annehmen:



Obiger intermediär gebildeter Kohlenwasserstoff wird nun unter Einwirkung von Säuren den Dreiring aufsprengen lassen; dies kann aber nun wiederum nur einseitig in folgender Weise geschehen:



Camphen.

Inwieweit nun diese Constitution des Camphens allen Verhältnissen Rechnung trägt, wollen wir in Folgendem sehen.

Pinendibromid.

Durch Darstellung der gesättigten Pinonsäure und Nopinsäure aus dem Rohpinen ging mit Evidenz hervor, dass das Orthopinen nur eine doppelte Bindung enthält. In Uebereinstimmung damit gelang es Wallach[1]), zwei Atome Brom an das Pinen anzulagern, jedoch waren die Reactionsproducte keine einheitlichen; es war nicht ausgeschlossen, dass wir in denselben keine directen Additionsproducte an das Orthopinen hatten. Das einzige feste Product, welches bei der Bromirung erhalten wurde, war das Pinendibromid. Da mir dasselbe Aufklärung über die Camphenconstitution zu geben schien, namentlich aber da ich seine Beziehungen zu den Hydrocamphenen darlegen musste, habe ich dasselbe in den Kreis meiner Untersuchungen gezogen. Das Pinendibromid wurde nach den Wallach'schen Angaben[2]) dargestellt.

---

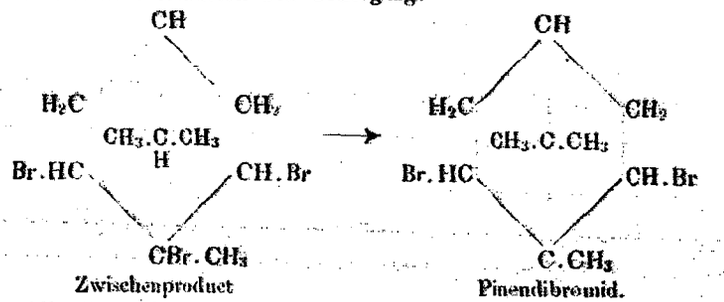
[1]) Ann. d. Chem. 264, 1.

[2]) Vergl. auch Godlewsky und Wagner, Chem. Centralbl. 97, I, 1655.

Die weitere Verarbeitung zu einem eventuellen Hydrocamphen geschah genau so wie ich es in meinem letzten Berichte für künstlichen Campher angegeben habe. Giesst man das Reactionsproduct in Wasser, so scheidet sich sofort ein fester Körper von folgenden Eigenschaften aus. Der Körper erweist sich als bromfrei. Sdp. ca. 160°. Schmp. ca. 151°.

$C_{10}H_{18}$. Ber. C 86.7, H 13.04.
Gef. » 86.7, » 13.20.

Optisch inactiv. Der Körper ist zweifellos ein Hydrocamphen, es konnte bisher ein Unterschied mit dem Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ aus künstlichem Campher, $C_{10}H_{17}Cl$, nicht gefunden werden. Hieraus folgt aber, dass das Pinendibromid kein directes Pinenadditionsproduct mehr ist, sondern dass dasselbe dem Camphertypus angehört und aus dem Pinen erst durch Umlagerung entstanden ist. Seine Entstehung erkläre ich folgendermaassen. Genau so wie bei der Einwirkung von z. B. Salzsäure auf Pinen wird durch den momentan entstehenden Bromwasserstoff bei obiger Hinzufügung von Brom zu Pinen der Vierring gesprengt und gleichzeitig ein Molekül Brom an die doppelte Bindung angelagert. Dieses entstehende Bromwasserstoff-Pinendibromid spaltet in statu nascendi Bromwasserstoff ab und bildet das vermeintliche Pinendibromid, in der That aber Dibromdihydrocamphen. Folgende Formeln erläutern den Uebergang:



Mit dieser Formel stimmt auch die absolute Inactivität des Pinendibromids überein. Godlewsky und Wagner[1]) haben auf dieses Dibromid Zinkstaub und Alkohol einwirken lassen und dabei nach ihren Angaben ein gesättigtes Terpen $C_{10}H_{18}$ erhalten. Ich vermag nicht anzugeben, inwieweit eventuell dieses Terpen vom Bornylen verschieden ist.

Bromcamphen.

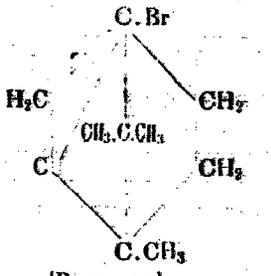
Auch die Einwirkung von Brom auf Camphen ist keine glatte und hat bisher keine durchsichtigen Resultate ergeben. Namentlich Wallach verdanken wir eine ausführliche erste Untersuchung der Einwirkungsproducte[2]); auch Jünger und Klages[3]) haben sich mit

[1]) loc. cit. [2]) Ann. d. Chem. 230, 237. [3]) Diese Berichte 29, 544.

diesen Körpern näher beschäftigt. Wallach lässt Brom auf Camphen, in Alkohol und Aether gelöst, einwirken; man bemerkt sofort eine starke Bromwasserstoffentwickelung. Jünger und Klages gehen aus vom Camphenhydrochlorid, resp. Isobornylchlorid, welche Körper sie für identisch halten; das Einwirkungsproduct, nach ihren Angaben ein gebromtes Camphenhydrochlorid, welches nach Godlewsky[1]) jedoch Camphendibromid sein soll, wird mit Chinolin destillirt und es resultirt Bromcamphen. Nach den Versuchen von Wallach, welcher das Reactionsproduct von Brom auf Camphen mit Wasserdämpfen destillirt und dabei grosse Ausbeuten an Bromcamphen erhält, erscheint es mir zweifellos, dass in der That das erste Einwirkungsproduct von Brom auf Camphen das Bromcamphen ist und dann erst durch Anlagerung von Bromwasserstoff an diesen Körper das Camphendibromid gebildet wird. Dieses eigenthümliche Verhalten des Camphens hat nun auch Marsh[2]) veranlasst, anzunehmen, dass Camphen ein gesättigter Körper ist. Enthält nun aber das Camphen eine doppelte Bindung, so muss einmal ein sehr leicht durch Brom ersetzbares Wasserstoffatom in seinem Molekül vorhanden sein, andererseits eine doppelte Bindung, welche schwer durch Halogene gelöst wird. Zunächst musste jedoch festgestellt werden, ob im Bromcamphen überhaupt noch das Kohlenstoffskelett des Camphens vorhanden ist oder ob eventuell Umlagerungen stattgefunden haben. Reducirt man zur Entscheidung dieser Frage mit Natrium und Alkohol nach der bereits oben angegebenen Methode und giesst das Reactionsproduct in Wasser, so erhält man weisse Krystalle von folgenden Eigenschaften: Schmp. ca. 50°. Sdp. ca. 156°. Frei von Halogen.

Gef. C 88.21, H 11.81.

Es liegt demnach zweifellos ein Terpen vor, und es konnte ein Unterschied mit dem Ausgangsmaterial Camphen nicht gefunden werden. Hieraus folgt, dass im Bromcamphen die Kohlenstoff-Atome noch in derselben Anordnung vorhanden sind, wie im Camphen. Ich gebe demselben folgende Constitution:



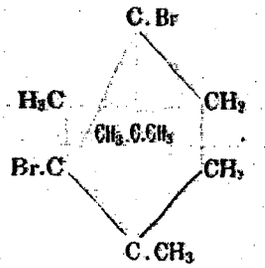
Bromcamphen.

[1]) Diese Berichte 32, 2303. [2]) loc. cit.

Camphendibromid

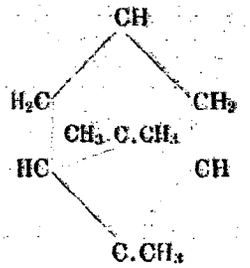
Das Camphendibromid wurde zuerst von Reychler bei der Einwirkung von Brom auf Camphen nach der Wallach'schen Methode im Rückstande, welcher nach der Wasserdampfdestillation bleibt, aufgefunden; auch erhielt er es durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf Bromcamphen. Schmp. 90°.

Dasselbe Dibromid erhält man nun, wenn man Camphen in Eisessig löst, auf 1 Atom Camphen 2 Atome Brom hinzusetzt und hierauf das Reactionsproduct in Wasser giesst. Es fällt sofort ein schweres, alsbald erstarrendes Oel aus; dasselbe hat das spec. Gewicht 1.52, und $n_D = 1.53$. Löst man das Oel in siedendem Alkohol, so krystallisirt nach einiger Zeit zu 50 pCt. das Camphendibromid, Schmp. 90°, aus. Dasselbe zeigt genau sowie das Ausgangsmaterial in alkoholischer Lösung eine schwache Rechtsdrehung. Im Vacuum siedet das Dibromid völlig unzersetzt bei 153—155° unter 15 mm. Auch lässt sich das Dibromid vom Schmp. 90° fast unzersetzt, wenn auch nur langsam, mit Wasserdämpfen übertreiben. Schon hieraus folgt die wichtige Thatsache, dass bei der Bromirung des Camphens das Bromcamphen primär entsteht und nicht etwa erst aus dem Camphendibromid während der Destillation mit Wasserdämpfen. Im Gegentheil, der Bromwasserstoff im Camphendibromid sitzt verhältnissmässig fest und lässt sich erst bei der Destillation mit Chinolin abspalten. Es entsteht hierbei Bromcamphen, $C_{10}H_{15}Br$, welches dieselben Eigenschaften zeigte wie obiges Bromcamphen. Für die Constitution des Camphendibromids könnte man nun nach obiger Formel des Bromcamphens folgende annehmen:

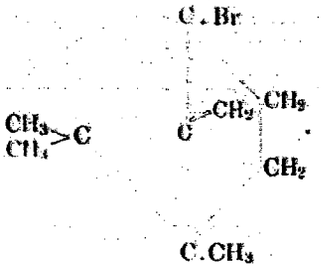


Aus einem derartigen Körper müsste alkoholische Kalilauge Bromwasserstoff unter Regenerirung von Camphen abspalten. Kocht man jedoch Camphendibromid mit alkoholischer Kalilauge ½ Std. am Rückflusskühler, so gewinnt man Camphendibromid unverändert zurück. Reducirt man ferner Camphendibromid mit Natrium und Alkohol, so erhält man einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$, welcher inactiv ist, den Schmp. 152°, den Sdp. 160° hat und in nichts bisher von dem Dihydrocamphen aus künstlichem Campher, $C_{10}H_{17}Cl$, zu unterscheiden ist. Hieraus muss man nun, wenn etwa bei keiner Prämisse

eine Täuschung vorliegt, mit Nothwendigkeit folgern, dass wir im Camphendibromid bereits wiederum das Kohlenstoffskelett des künstlichen Camphers, $C_{10}H_{17}Cl$, also des Camphers, vor uns haben. Es muss demnach bei der Einwirkung von Bromwasserstoff auf Bromcamphen eine Rückwärtsbildung des Camphentypus in den Camphertypus, genau so wie vom Pinentypus in den Camphertypus stattgefunden haben. In der That liegen nun in beiden Fällen ähnliche Verhältnisse vor; im Pinen haben wir einen Vierring gewissermaassen im Sechsring, im Camphen gewissermaassen einen Vierring im Fünfring, indem wir ihn nur etwas anders wie oben schreiben.

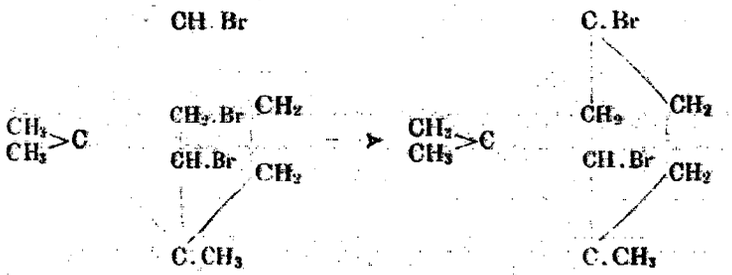


Pinen.

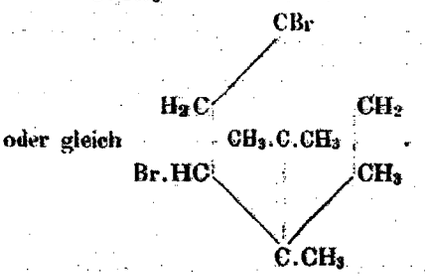


Bromcamphen.

Durch Sprengung des Vierrings durch Bromwasserstoff und gleichzeitige Anlagerung von Bromwasserstoff an die doppelte Bindung entsteht ein Dibromhydratbromcamphen, welches in statu nascendi unter Abspaltung von Bromwasserstoff genau so wie beim Pinen das Kohlenstoffskelett des Camphers aufrichtet, also folgendermassen:



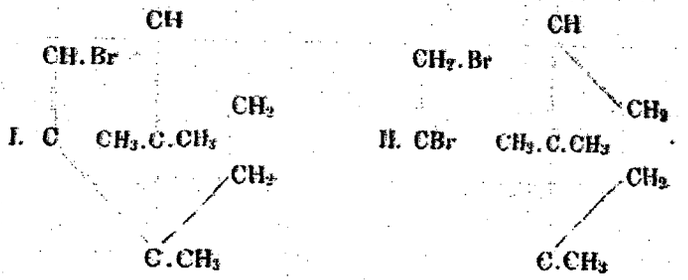
oder gleich



Bei dieser Rückbildung des Camphertypus aus dem Camphentypus gelegentlich der Bildung des Camphendibromids aus Bromcamphen haben wir das erste Beispiel für eine Umwandlung, der wir in Folgendem noch häufig begegnen werden.

Bei obiger Darstellung nach der Eisessigmethode gewinnen wir ein zweites Dibromid, welches jedoch bisher auf keine Weise fest zu erhalten war. Der Siedepunkt desselben liegt ebenfalls bei 15 *mm* bei 154°. Es ist daher möglich, dass wir es mit einer Raumisomerie zu thun haben; es ist jedoch nicht ausgeschlossen, dass dem flüssigen Dibromid eine andere Constitution zukommt als dem festen Dibromid.

Ich brauche wohl nicht hinzuzufügen, dass man dem Bromcamphen die Formel I und dem Dibromid Formel II geben könnte.



Dann bliebe aber die Schwierigkeit der Bildung des Dihydrocamphens bei der Reduction durch Natrium und Alkohol bestehen.

Camphenbromhydrat, $C_{10}H_{16}.HBr$.

Camphenchlorhydrat, $C_{10}H_{16}.HCl$.

Während vom Pinen sowohl das Chlorhydrat (Schmp. 125°), als das Bromhydrat (Schmp. 90°), als auch das Jodhydrat (Schmp. —6°) bekannt sind, hat man auf das Camphen bisher nur Chlorwasserstoff (Chlorhydrat: Schmp. 155°) und Jodwasserstoff einwirken lassen; das Camphenjodhydrat konnten Wagner und Brickner (loc. cit.) bisher nur flüssig erhalten. Das Camphenbromhydrat ist noch unbekannt.

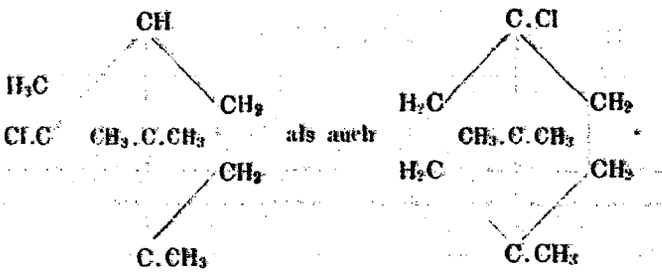
Lässt man in der üblichen Weise Bromwasserstoff auf eine absolut alkoholische Lösung vom Camphen einwirken, so gelangt man zu einem Bromhydrat in quantitativer Ausbeute. Jedoch gelingt es nicht immer, dasselbe fest zu erhalten, namentlich fällt es aus Alkohol gewöhnlich ölig aus. Gelingt es, dasselbe durch sofortiges starkes Abkühlen aus seinen Lösungsmitteln auszuscheiden, so erhält man sehr schön ausgebildete Krystalle vom Schmp. 133°.

$C_{10}H_{17}Br$. Ber. C 55.30, H 7.83, Br 36.87.
Gef. » 55.39, » 7.83, » 35.94.

Zweifellos liegt Camphenbromhydrat, $C_{10}H_{16}.HBr$, vor. Alkalien in alkoholischer Lösung spalten sofort Bromwasserstoff unter Regenerirung von Camphen ab. Ebenso konnte bei der Behandlung des Bromhydrates mit Natrium und Alkohol im Wesentlichen nur Camphen erhalten werden; die Abspaltung von Bromwasserstoff geht also leichter von Statten, als die Substitution von Brom durch Wasserstoff. Diese eventuelle Halogensubstitution durch Wasserstoff ist von fundamentaler Bedeutung für die Frage, ob wir bei diesen Halogenwasserstoffderivaten des Camphens noch den Camphenring haben, oder uns schon wieder im Campherring befinden. Da die Chlorwasserstoffabspaltung schwerer vor sich zu gehen pflegt, so wurden die Versuche mit Camphenchlorhydrat angestellt.

Das Camphenchlorhydrat kann man durch Einleiten von Chlorwasserstoff in Camphen, welcher in absolutem Alkohol gelöst ist, erhalten, oder aus dem in gleicher Weise behandelten Isoborneol.

Reducirt man dieses Chlorid mit Natrium und Alkohol, so erhält man ein Kohlenwasserstoffgemisch, welches bei 95° schmilzt; durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in Eisessig lässt sich das Camphen aus diesem Gemisch entfernen; es bleibt $C_{10}H_{18}$ übrig, Schmp. 150°, welches in keiner Weise bisher von dem Campher-Dihydrocamphen zu unterscheiden war; nur die zuerst auskrystallisirenden Antheile zeigten ein etwas anderes krystallographisches Aussehen. Es ist demnach ev. anzunehmen, dass wir in den Halogenwasserstoffadditionsproducten beide Formen haben, sowohl



Camphenäthyläther, $C_{10}H_{17}.OC_2H_5$.

Isoborneol, $C_{10}H_{18}O$.

Es war interessant festzustellen, wie sich das Camphen Aethylalkohol gegenüber verhalten würde bei Gegenwart von concentrirten Säuren, ob eventuell — genau so wie bei der Bildung des Isobornylacetates aus Camphen, Essigsäure und Schwefelsäure — die Elemente der Essigsäure, in vorliegendem Falle die Elemente des Alkohols sich anlagern lassen. Der Versuch hat die Vermuthung bestätigt.

7 g concentrirter Schwefelsäure wurden in 50 g absolutem Alkohol aufgelöst, Camphen hinzugefügt und das Ganze mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht. Giesst man nunmehr in Wasser und äthert aus, so erhält man nach Entfernung des Aethers ein leicht flüssiges Oel von folgenden Eigenschaften. Sdp. ca. 200°.

Vol. Gewicht 0.895.

n_D = 1.4589.

$C_{10}H_{17}.OC_2H_5$. Ber. C 79.12, H 12.09.

Gef. » 79.61, » 12.34.

Der Körper lässt sich unzersetzt über Natrium destilliren. Wir haben es daher unzweifelhaft mit dem Camphenäthyläther zu thun. Ich halte denselben für identisch mit dem Aethyläther, den Bertram und Walbaum[1]) aus Isoborneol und Aethylschwefelsäure erhalten haben; bei dieser Reaction muss demnach die Bildung des Camphens vorausgehen. Meines Wissens ist die Entstehung eines Aethers aus einem Terpen auf diese Weise in fast quantitativer Ausbeute der erste bis dahin bekannte Fall in der Terpenchemie und muss zweifellos ihren Grund in der eigenthümlichen Constitution des Camphens haben. Versuche, die mit anderen Pseudo-Terpenen, mit Nopinen und Sabinen, angestellt wurden, ergaben bisher allerdings auch Aether, aber nur in geringer Ausbeute; Limonen wurde fast gänzlich polymerisirt.

Es ist wohl ohne Weiteres anzunehmen, dass der Camphenäthyläther dieselbe Constitution besitzt wie das Isoborneol, zu dessen Erforschung folgende Versuche angestellt wurden.

Entdeckt wurde das Isoborneol von Bertram und Walbaum als neuer Körper (loc. cit.); sie sowohl wie andere Forscher sprachen denselben als stereochemisches Isomeres des Borneols an. Durch die Behandlung mit Zinkstaub, welche das Isodihydrocamphen[2]) ergab, wurde jedoch von mir die tertiäre Natur dieses Alkohols nachgewiesen.

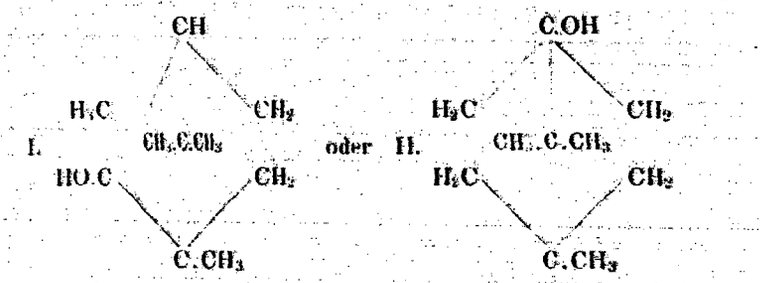
Oxydirt man mit Bichromat und Schwefelsäure, so erhält man Campher aus dem Isoborneol, wenn auch nicht in guter Ausbeute. Auf folgende Weise lässt sich jedoch Isoborneol gut in Campher überführen. Man löst Isoborneol in Eisessig und setzt unter Kühlen und Umschütteln die berechnete Menge von feingepulvertem Kaliumpermanganat hinzu.

Nach beendeter Reaction macht man alkalisch und destillirt mit Wasserdämpfen ab. Der übergehende Körper erstarrt sofort, schmilzt bei 175° und ist in allen seinen Eigenschaften mit dem Campher

[1]) Journ. für prakt. Chem. 49, 1.

[2]) Diese Berichte 33, 774.

identisch. Für das Isoborneol kommen nun nach obiger Camphenformel folgende zwei Formeln in Betracht:



Im ersteren Falle sind wir noch im Camphentypus, das Isoborneol muss in diesem Falle optisch activ sein und reducirt einen anderen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ als das Dihydrocamphen, Schmp. 154°, des Camphertypus geben.

Im zweiten Falle befinden wir uns im Camphertypus, Isoborneol muss inactiv sein und, reducirt, das bekannte Campher-Dihydrocamphen geben. Nichtsdestoweniger glaube ich, dass wir im Isoborneol ev. beide obige Modificationen haben; weitere Versuche über die Entscheidung dieser Frage sind im Gange. Die Entstehung des Camphers in saurer Lösung mit Kaliumpermanganat ist in beiden Fällen ohne Weiteres verständlich; der Uebergang des tertiären Alkohols Isoborneol in das Keton Campher $C_{10}H_{16}O$ durch Oxydation ist vollkommen analog dem Uebergang des tertiären Alkohols Linalool durch Oxydation in saurer Lösung in den Aldehyd Citral (Geranial) $C_{10}H_{16}O$, wie er seiner Zeit von mir ausgeführt wurde[1]). In beiden Fällen muss eine Wasser-Anlagerung und -Abspaltung unter gleichzeitiger Oxydation stattfinden. Bei Formel I des Isoborneols muss der Vierring in bekannter Weise aufgehen und der Fünfring des Camphertypus aufgerichtet werden. Bei Formel II muss zuerst Brückenbindung stattfinden, der gebildete Dreiring sofort wieder aufgehen unter gleichzeitiger Oxydation und Bildung des Camphers.

Vorstehende Untersuchungen und Ausführungen sollen in ihrem neu herbeigeschafften Material die grosse Anzahl der Camphenverbindungen klären und in den theoretischen Formelbildern von gleichem Gesichtspunkte zusammenfassen. Als wichtigstes Ergebniss betrachte ich die Erkenntniss, dass wir im Camphen ein anderes Kohlenstoffskelett haben als im Campher, betrachte ich ferner den Nachweis, dass wir sowohl Uebergänge aus der Campherreihe in die Camphenreihe, als auch umgekehrt haben; die vielfach aufgefundenen Differenzen in den Schmelzpunkten der Halogenderivate dürften darauf zurückzuführen

[1]) Diese Berichte 25, 1188.

sein, dass die Verbindungen nicht absolut rein sind, sondern ein Gemenge von Verbindungen darstellen, die theilweise dem Camphentypus, theilweise dem Camphertypus angehören. Ich habe es mir zur Aufgabe gestellt, obige Gemische, deren Schmelzpunkte sichtlich sehr nahe zusammenfallen, zu trennen und die einzelnen Bestandtheile rein darzustellen, und namentlich durch ihre krystallographische Untersuchungen sie als besondere chemische Individuen zu kennzeichnen. Die grosse Schwierigkeit der Forschung auf dem Gebiete der Terpenchemie wegen der eminent leichten Umlagerung bedingt nur ein langsames Fortschreiten in der Erkenntniss der Constitution der einzelnen Moleküle, zwingt aber andererseits dazu, die thatsächlichen Resultate bald zur allgemeinen Kenntniss zu bringen, damit die anderen Forscher bei der Bearbeitung der gleichen Aufgabe die gewonnenen Resultate mit in Betracht ziehen können.

Greifswald, im November 1900.

568. M. Conrad: Ueber Oxaldialkylacetessigester.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der forstl. Hochschule Aschaffenburg].

(Eingegangen am 26. November).

In den früheren Abhandlungen über δ-Dimethyllävulinsäure[1]), γ-Acetyldimethylacetessigester[2]) und Cyandimethylacetessigester[3]) handelte es sich darum, ein Wasserstoffatom der Acetylgruppe des Acetessigesters durch verschiedene organische Reste zu ersetzen und dadurch zu Körpern zu gelangen, die bisher garnicht oder nur schwierig zugänglich waren. Die hierbei erzielten Erfolge veranlassten mich, in der bezeichneten Richtung noch weiter vorzugehen und das von W. Wislicenus[4]) für die Synthese von Oxalessigsäure usw. angegebene Verfahren auch beim Dimethyl- und Diäthyl-Acetessigester anzuwenden.

Oxaldimethylacetessigester,

$$CH_3OOC.CO.CH_2.CO.C(CH_3)_2.COOCH_3.$$

Zur Darstellung dieses Esters wird in eine ätherische Lösung äquimolekularer Mengen von Methyloxalat (59 g) und Dimethylacetessigester (72 g) entsprechend der Gleichung

$$CH_3OOC.COOCH_3 + CH_3.CO.C(CH_3)_2.COOCH_3 + Na$$
$$= CH_3OOC.C(ONa):CH.CO.C(CH_3)_2.COOCH_3 + HO.CH_3 + H$$

allmählich die berechnete Quantität Natrium (11.5 g) in Drahtform eingetragen. Die durch gelindes Erwärmen im Wasserbade einge-

[1]) Diese Berichte 30, 864. [2]) Diese Berichte 31, 1339.
[3]) Diese Berichte 32, 137. [4]) Ann. d. Chem. 246, 306; 285, 1.

leitete Reaction verläuft ziemlich rasch und ist nach etwa zwei Stunden ohne weitere Wärmezufuhr vollendet. Rührt man alsdann die gelbgefärbte Masse in eine wässrige Lösung von Kupferacetat (60 g) ein, so scheidet sich nach dem Verdunsten des Aethers der erwartete Ester in Form seiner Kupferverbindung in nahezu theoretischer Menge (120 g) ab. Um den Ester möglichst rein zu erhalten, wird das Kupfersalz abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet, aus siedendem Benzol umkrystallisirt, dann in Aether suspendirt und so lange mit verdünnter Salzsäure geschüttelt, bis das Ganze sich in zwei klare Schichten theilt. Die ätherische Schicht wird mehrmals mit Wasser gewaschen und schliesslich das Lösungsmittel verdunstet.

Der so gewonnene Oxaldimethylacetessigester stellt eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit dar, besitzt eine deutlich saure Reaction und mischt sich leicht mit Aether, Alkohol, Benzol u. s. w. Sein spec. Gewicht wurde zu 1.193 bei 17° (bezogen auf Wasser von 15°) gefunden. Er siedet unter theilweiser Zersetzung, d. h. unter Abspaltung von Kohlenoxyd bei gewöhnlichem Luftdruck zwischen 270—278°. Eisenchlorid erzeugt mit der alkoholischen Lösung ähnlich wie beim Acetessigester eine intensiv kirschrothe Färbung.

0.1228 g Sbst. (nicht destillirt): 0.2348 g CO_2, 0.0687 g H_2O. — 0.1295 g Sbst. (destillirt): 0.2491 g CO_2, 0.0713 H_2O.

$C_{10}H_{14}O_6$. Ber. C 52.15. H 6.13.
Gef. » 52.16, 52.47. » 6.26, 6.21.

Calcium-Oxaldimethylacetessigester. Schüttelt man den Oxaldimethylacetessigester mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit und versetzt hernach das Gemisch mit Chlorcalciumlösung, so entsteht ein weisser voluminöser Niederschlag, der von Aether leicht aufgenommen wird und beim Verdunsten des Lösungsmittels als firnissartige Substanz zurückbleibt, die bei 115° etwas erweicht und bei 125° vollständig flüssig wird.

0.2663 g Sbst.: 0.4706 g CO_2, 0.1286 g H_2O, 0.0314 g CaO. — 0.3409 g Sbst.: 0.0402 g CaO.

$Ca\,C_{10}H_{13}O_6)_2$. Ber. C 48.16, H 5.26, Ca 8.03.
Gef. » 48.10, » 5.39, » 8.40. 8.42.

Kobalt-Oxaldimethylacetessigester fällt als röthlichgelb gefärbter, krystallinischer Niederschlag aus, wenn der Oxaldimethylacetessigester mit einer wässrigen Lösung eines Gemisches von Kobaltsulfat und Natriumacetat geschüttelt wird. Die Metallverbindung löst sich leicht in Aether, Essigester, Benzol, Chloroform und Alkohol, sie löst sich ferner in siedendem Wasser und krystallisirt daraus beim Erkalten in gut ausgebildeten, orangegelben Prismen, die zwischen 98—100° schmelzen.

0.2597 g Sbst.: 0.1201 g H_2O, 0.4335 g CO_2, 0.0396 g CoO. — 0.2344 g Sbst.: 0.1063 g H_2O, 0.3923 g CO_2, 0.0360 g CoO.

$Co(C_{10}H_{13}O_5)_2$. Ber. C 46.42, H 5.03, Co 11.41.
Gef. » 45.53, 45.65, » 5.12, 5.07, » 12.00, 12.07.

Schüttelt man eine methylalkoholische Lösung von Oxaldimethylacetessigester mit einer wässrigen Nickelacetatlösung, so scheidet sich nach etwa 12 Stunden ein grüner, aus feinen Nädelchen bestehender Niederschlag aus, der sich in Essigester, Benzol und heissem, wässrigem Holzgeist löst. Aus der Essigesterlösung kann die so gewonnene Nickelverbindung durch Petroläther gefällt werden. In ähnlicher Weise erhält man aus Kupferacetat und Oxaldimethylacetessigester die Kupferverbindung. Diese ist in Wasser und Petroläther kaum, in siedendem Benzol, Essigester und Holzgeist dagegen leicht löslich und scheidet sich daraus beim Erkalten in grossen, glänzenden, saftgrünen Prismen oder feinen Nädelchen aus. Die so erhaltenen Krystalle schmelzen zwischen 111—114°. Werden diese aber nochmals in Essigester gelöst und daraus mit Petroläther gefällt, so steigt der Schmelzpunkt auf 128—130°.

0.2022 g Sbst.: 0.0943 g H_2O, 0.3374 g CO_2, 0.0294 g CuO. — 0.2278 g Sbst. 0.1035 H_2O, 0.3815 CO_2. — 0.2703 g Sbst.: 0.0395 g CuO.

$Cu(C_{10}H_{13}O_5)_2$. Ber. C 46.01, H 5.02, Cu 12.16.
Gef. » 45.51, 45.68, » 5.18, 5.09, » 11.62, 11.67.

Bemerkenswerth ist, dass die Kupferverbindung des Oxaldimethylacetessigesters im Gegensatz zu jener des Acetessigesters auch durch Schütteln des Esters mit Kupfersulfat entsteht und dass sie beim Kochen der wässrig-alkoholischen Lösung sich ohne Abscheidung von Kupferoxyd unverändert erhält.

Ammoniak-Oxaldimethylacetessigester.

Oxaldimethylacetessigester vereinigt sich ebenso wie Oxalessigester[1]), mit Ammoniak zu einem Additionsproduct, das man entweder als Ammoniumsalz oder als einen aldehydammoniakartigen Körper auffassen kann. Leitet man in die ätherische Lösung des Esters trocknes Ammoniakgas ein, so scheidet sich ein weisser, aus feinen Nädelchen bestehender Körper aus, der bei 110° schmilzt.

0.1259 g Sbst.: 0.2222 g CO_2, 0.0789 g H_2O. — 0.2814 g Sbst.: 14.2 ccm N (8°, 745 mm).

$C_{10}H_{17}NO_5$. Ber. C 48.55, H 6.93, N 5.68.
Gef. » 48.49, » 7.06, » 6.02.

Der Ammoniakoxaldimethylacetessigester ist leicht löslich in Wasser. Die neutral reagirende, wässrige Lösung giebt mit Kupfersulfat die vorher beschriebene Kupferverbindung des Oxaldimethylacetessigesters;

[1]) Ann. d. Chem. 295, 341.

beim Ansäuern scheidet sich der Oxaldimethylacetessigester aus. Die trockne Substanz ist leicht veränderlich; schon nach wenigen Tagen wird sie klebrig und verwandelt sich schliesslich in einen zähen Syrup.

Aniloxaldimethylacetessigester.

Im Gegensatz zum Ammoniak steht das Verhalten des Anilins zum Oxaldimethylacetessigester. Das Gemisch dieser beiden Körper bildet nämlich kein Additionsproduct, sondern es erstarrt nach einigen Stunden unter Wasseraustritt zu einer steinharten Masse. Diese löst sich leicht in siedendem Methylalkohol und krystallisirt daraus in grossen, gut ausgebildeten, schwefelgelben Prismen, die bei 81° schmelzen.

0.1073 g Sbst.: 0.2468 g CO_2, 0.0633 g H_2O. — 0.1076 g Sbst.: 0.2468 g CO_2, 0.0600 g H_2O. — 0.2623 g Sbst.: 10.6 ccm N (14°, 757 mm).

$C_{16}H_{19}NO_5$. Ber. C 62.92. H 6.28. N 4.60.
Gef. » 62.74, 62.57, » 6.60, 6.24, » 4.79.

Die Verbindung ist löslich in siedendem Benzol, Chloroform, Petroläther und Aether. Sie bleibt beim Erhitzen auf 210—220° unverändert. Eine Synthese, wie sie von Conrad und Limpach[1]) beim Phenylamidocrotonester durchgeführt wurde, gelingt hier nicht. Welche der beiden Formeln:

1. $CH_3OOC.C(NHC_6H_5):CH.CO.C(CH_3)_2.COOCH_3$
2. $CH_3OOC.CO.CH:C(NH.C_6H_5).C(CH_3)_2.COOCH_3$,

dem Aniloxalessigester zukommt, bleibt vorerst noch unentschieden. Mit Rücksicht darauf, dass durch Einwirkung von Ammoniak auf γ-Acetyldimethylacetessigester Trimethyl-α-oxy-γ-Ketodihydropyridin entsteht[2]), dürfte der Formel I der Vorzug zu geben sein.

Oximverbindung des Oxaldimethylacetessigesters.

Bringt man zu 5 g Oxaldimethylacetessigester eine wässrige Lösung von 5 g Hydroxylaminchlorhydrat und setzt dann soviel Methylalkohol zu, bis der Ester gelöst ist, so reagirt die Flüssigkeit schon nach wenigen Minuten stark auf Congo. Wird dann nach Verlauf eines Tages mit Soda neutralisirt, so scheidet sich nach einiger Zeit ein weisser nadelförmig krystallisirter Körper aus, der durch Absaugen, Lösen in Aether und Umkrystallisiren aus heissem Wasser leicht rein erhalten werden kann.

0.1274 g Sbst.: 0.0735 g H_2O, 0.2287 g CO_2. — 0.2155 g Sbst.: 11.1 ccm N (15.5°, 746 mm).

$C_{10}H_{15}O_6N$. Ber. C 48.95, H 6.17, N 5.73.
Gef. » 48.97, » 6.46, » 5.98.

[1]) Diese Berichte 20, 944. [2]) Diese Berichte 31, 1342.

Trotz des angewandten starken Ueberschusses von Hydroxylamin liegt demnach nur ein Monoxim vor. Dasselbe schmilzt bei 91°; es ist löslich in heissem Wasser, in Aether, Essigester und Alkohol.

Verseifung des Oxaldimethylacetessigesters.

Der Oxaldimethylacetessigester löst sich leicht in Natronlauge; ebenso löst er sich beim Schütteln mit Sodalösung unter Entwickelung von Kohlensäure. In beiden Fällen bildet sich jedenfalls zunächst die Natriumverbindung des Esters. Um eine Verseifung jedoch ohne Abspaltung von Kohlensäure oder Oxalsäure herbeizuführen, wurde auf folgende Weise verfahren. In eine Lösung von 5 g Natronhydrat in 12 ccm Wasser und 50 ccm Alkohol wurden unter starker Abkühlung 10 g Oxaldimethylacetessigester langsam eingetröpfelt. Nach drei Tagen schied sich aus der stets kalt gehaltenen Mischung das Natriumsalz der Oxaldimethylacetessigsäure ab. Dasselbe wurde abgesaugt, mit Alkohol-Aether gewaschen und dann unter Eiskühlung mit Salzsäure angesäuert und mit Aether nochmals ausgeschüttelt. Der durch Verdunstung des Aethers bei gewöhnlicher Temperatur erhaltene Rückstand wurde durch Lösen in Chloroform und Ausfällen mit Petroläther gereinigt und nach längerem Stehen im Vacuumexsiccator analysirt.

0.1922 g Sbst.: 0.0853 g H_2O, 0.3342 g CO_2.

$C_8H_{10}O_6$. Ber. C 47.53, H 4.95.
Gef. » 47.42, » 4.96.

Die Oxaldimethylacetessigsäure bildet farblose Krystalle, die glatt bei 180° schmelzen, wobei zugleich Abspaltung von Kohlensäure stattfindet. Die wässrige Lösung der Säure entwickelt schon beim Erwärmen auf 70—80° deutlich Kohlensäure. Die hierbei resultirende Isobutyrylbrenztraubensäure ist in Wasser und Aether leicht löslich. Sie ist von syrupartiger Beschaffenheit und wurde nicht eingehender untersucht.

Monobromoxaldimethylacetessigester.

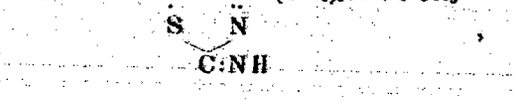
Der mit Tetrachlorkohlenstoff vermischte Oxaldimethylacetessigester nimmt die zur Bildung eines Monobromsubstitutionsproductes erforderliche Quantität Brom unter Bromwasserstoffentwickelung auf. Zum Schluss unterstützt man die Reaction durch gelindes Erwärmen. Der durch Waschen mit Wasser und durch Verdunstung des Lösungsmittels gereinigte Ester stellt ein schwach gelb gefärbtes Oel dar, dessen Dämpfe die Augen zu Thränen reizen. Schüttelt man denselben mit einer wässrigen Kupferacetatlösung, so fällt er in Form seiner Kupferverbindung aus. Diese ist in Aether leicht löslich und krystallisirt daraus in grünen, warzenförmig gruppirten Nadeln.

Da sie beim Erhitzen sich leicht zersetzt, so besitzt sie keinen charakteristischen Schmelzpunkt.

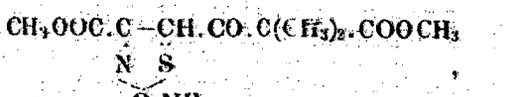
0.1504 g Sbst.: 0.0168 g CuO.

$Cu(C_{10}H_{12}BrO_5)_2$. Ber. Cu 9.33. Gef. Cu 8.92.

Mit Thioharnstoff liefert der Monobromoxaldimethylacetessigester eine Thiazylverbindung, der eine der beiden Formeln,



oder



zuerkannt werden dürfte.

Eine wässrig-methylalkoholische Lösung von Thioharnstoff wurde mit der äquimolekularen Menge gebromten Esters am Rückflusskühler etwa 1 Stunde erhitzt, darauf der Methylalkohol verdunstet und die stark sauer reagirende Flüssigkeit mit Soda neutralisirt. Der hierdurch erzeugte Niederschlag wurde durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. Die so gewonnene Thiazylverbindung bildet weisse nadelförmige Krystalle, die glatt bei 138° schmelzen.

0.3342 g Sbst.: 0.2692 g $BaSO_4$. — 0.2116 g Sbst.: 17.5 ccm N (9°, 754 mm).

$C_{11}H_{14}O_5N_2S$. Ber. S 11.10, N 9.81.
Gef. » 11.06, » 9.87.

Einwirkung von Kaliumacetat auf Bromoxaldimethylacetessigester.

Erhitzt man Bromoxaldimethylacetessigester etwa 10 Stunden mit der entsprechenden Menge einer methylalkoholischen Kaliumacetlösung am Rückflusskühler, filtrirt hernach vom entstandenen Bromkalium ab und verdunstet den Methylalkohol, so scheidet sich auf Zusatz von Wasser Oel ab. Ein Theil desselben siedet zwischen 160 - 175° und erstarrt alsbald krystallinisch. Die Krystalle schmelzen glatt bei 56° und erwiesen sich hierdurch und ebenso durch die Analyse als Methyloxalat.

0.1194 g Sbst.: 0.1773 g CO_2, 0.0549 g H_2O.

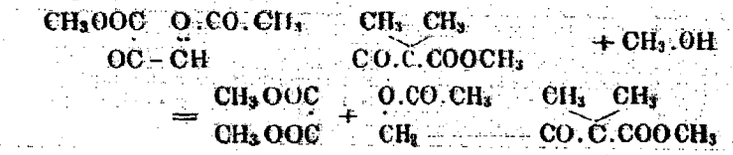
$C_4H_6O_4$. Ber. C 40.66, H 5.12.
Gef. » 40.50, » 5.15.

Ein anderer Theil geht hauptsächlich zwischen 239—245° über und wurde als das Acetat des Oxydimethylacetessigesters[1]

[1] Diese Berichte 30, 857.

erkannt. Es konnte nämlich dieses Destillat durch Bromirung und Behandlung des Bromproductes mit Wasser in das bei 168° schmelzende Lacton der Dioxyacetyldimethylessigsäure und dieses weiter unter Abspaltung von Kohlensäure in das bei 95° schmelzende Methylbutanonal übergeführt werden.

Der aus Kaliumacetat und Bromoxaldimethylacetessigester entstandene Oxal-acetatoxydimethylacetessigester erleidet also bei Gegenwart von Methylalkohol leicht einen Zerfall im Sinne folgender Gleichung:



Oxaldiäthylacetessigester,
$C_2H_5OOC.CO.CH_2.CO.C(C_2H_5)_2.COOC_2H_5$.

Das Verfahren zur Darstellung dieses Esters entspricht genau der vorher angegebenen Bereitung des Oxaldimethylacetessigesters. Die Reaction wird durch gelindes Erwärmen eingeleitet, verläuft aber später so energisch, dass unter Umständen Kühlung erforderlich ist. Ist alles Natrium aufgebraucht, so wird die Kupferverbindung des entstandenen Esters dargestellt. Aus dieser erhält man durch Zersetzung mit Salzsäure den Oxaldiäthylacetessigester als farbloses Oel.

0.1181 g Sbst.: 0.2531 g CO_2, 0.083 g H_2O.

$C_{14}H_{22}O_6$. Ber. C 58.71, H 7.75.
Gef. » 58.46, » 7.87.

Die alkoholische Lösung des Esters färbt sich mit Eisenchlorid intensiv roth. Bei der Destillation des Esters spaltet sich Kohlenoxyd ab, und das zwischen 275–285° siedende Product ist nach dem analytischen Befund als α,α-Diäthylacetondicarbonsäureester, $C_2H_5OOC.CH_2.CO.C(C_2H_5)_2.COOC_2H_5$, anzusprechen.

0.1146 g Sbst.: 0.2555 g CO_2, 0.0908 g H_2O.

$C_{13}H_{22}O_5$. Ber. C 60.43, H 8.59.
Gef. » 60.82, » 8.87.

Auch dieser Ester wird durch Eisenchlorid roth gefärbt. Er ist isomer mit dem α,α'-Diäthylacetondicarbonsäureester[1]) und füllt die bisher bestandene Lücke der verschiedenen Aethylsubstitutionsproducte des Acetondicarbonsäureesters aus.

Bei den vorstehenden Versuchen wurde ich von den Herren Dr. Gast und Dr. Reinbach eifrigst unterstützt.

[1]) Pechmann, Ann. d. Chem. 261, 179.

569. E. Besthorn und E. Garben: Ueber die Einwirkung von Acetondicarbonsäureester auf Anilin.

[Mittheil. aus dem chem. Laborat. d. kgl. Acad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 28. November.)

Im Zusammenhang mit der nachfolgenden Mittheilung »über die Einwirkung von Acetondicarbonsäureester auf *m*-Phenylendiamin« haben wir auch das Verhalten des Acetondicarbonsäureesters gegen Anilin eingehender untersucht.

So viel uns bekannt, sind ausser den unvollkommenen Angaben in einem Patent der **Höchster Farbwerke**[1]) über die Reaction zwischen Acetondicarbonsäureester und Anilin keine weiteren Mittheilungen in der Litteratur vorhanden.

Bei der Einwirkung von Acetessigester auf Anilin entstehen bekanntlich zwei verschiedene Producte, je nachdem man die Ingredienien bei gewöhnlicher Temperatur oder in der Wärme (im Rohr bei 120°) auf einander einwirken lässt. Im ersteren Falle wird der nur als Oel bekannte β-Phenylamidocrotonsäureester, im letzterem das von **Knorr**[2]) zuerst dargestellte Acetessigsäureanilid gebildet.

Aehnlich verhält sich nun auch der Acetondicarbonsäureester. Werden Anilin und Acetondicarbonsäureester bei gewöhnlicher Temperatur zusammengebracht, so trübt sich das Gemisch nach einiger Zeit durch Wasserabscheidung, und nach mehrtägigem Stehen erstarrt die Masse zu einem festen Krystallkuchen, welcher den β-Phenylamidoglutaconsäureester, $C_2H_5OOC.CH_2.C(NH.C_6H_5):CH.COOC_2H_5$, darstellt.

Während der β-Phenylamidocrotonsäureester ein nicht krystallisirendes Oel ist, krystallisirt der β-Phenylamidoglutaconsäureester aus geeigneten Lösungsmitteln in prächtig ausgebildeten Krystallen. Diese zeigen hinsichtlich ihres Schmelzpunktes eine ähnliche Eigenthümlichkeit, wie sie von **Behrend**[3]) und **Knoevenagel**[4]) beim β-Amidocrotonsäureester beobachtet worden ist, indem derselbe je nach der Darstellungsart und dem Lösungsmittel, aus dem die Krystalle erhalten wurden, oft innerhalb 10 und mehr Grade schwankte. Es scheint dies auch hier — wie beim Amidocrotonsäureester — durch ein Gemenge von physikalisch Isomeren bedingt zu sein.

Uebrigens wurde das gleiche Verhalten betreffs des Schmelzpunktes auch bei dem noch später zu beschreibenden, ähnlich con-

[1]) **Friedländer**, Patente Bd. I, 213.
[2]) Ann. d. Chem. 236, 69.
[3]) Diese Berichte 32, 544. [4]) Diese Berichte 32, 853.

stituirten Anilid des β-Phenylamidoglutaconsäureesters, $C_6H_5NH.OC.CH_2.C(NH.C_6H_5):CH.COOC_2H_5$, beobachtet.

Der β-Phenylamidoglutaconsäureester giebt in alkoholisch-wässriger Lösung mit Eisenchlorid nicht die charakteristische Violettfärbung der β-Ketonsäureester, sondern eine gelb-braune Färbung. Dies deutet darauf hin, dass der Ketonsauerstoff (oder das Hydroxyl in der Enolform) des Acetondicarbonsäureesters mit dem Anilin in Reaction getreten ist.

Während aus Acetessigester und Anilin bei 120° nur ein Reactionsproduct — das Acetessigsäureanilid — isolirt wurde, entstehen bei der Einwirkung von Acetondicarbonsäureester auf Anilin bei 100° (im geschlossenen Rohr) drei verschiedene Körper:

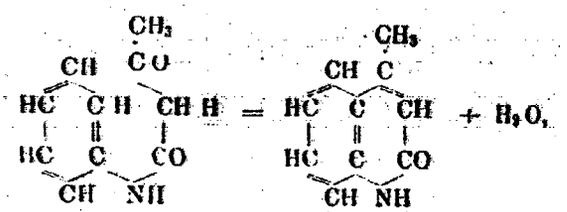
1. Das Dianilid der Diacetondicarbonsäure,
   $C_6H_5.NH.OC.CH_2.CO.CH_2.CO.NH.C_6H_5$.
2. Das Monanilid des Acetondicarbonsäureesters,
   $C_6H_5.NH.OC.CH_2.CO.CH_2.COOC_2H_5$.
3. Das Monanilid des β-Phenylamidoglutaconsäureesters,
   $C_6H_5.NH.OC.CH_2.C(NH.C_6H_5):CH.COOC_2H_5$.

Alle drei Verbindungen sind schön krystallisirende Substanzen, die sich hinsichtlich ihres Verhaltens gegen Eisenchloridlösung unterscheiden.

Während 1 und 2 in alkoholisch-wässriger Lösung mit Eisenchlorid sogleich eine tiefviolette Färbung geben, entsteht bei 3 auf Zusatz dieses Reagens zuerst eine gelbliche Färbung, die aber rasch in violett übergeht. 1 und 2 zeigen also die charakteristische Reaction der Enolformen der β-Ketonsäureester, bei 3 tritt diese nicht sofort ein, weil das Hydroxyl durch den Anilinrest ersetzt ist.

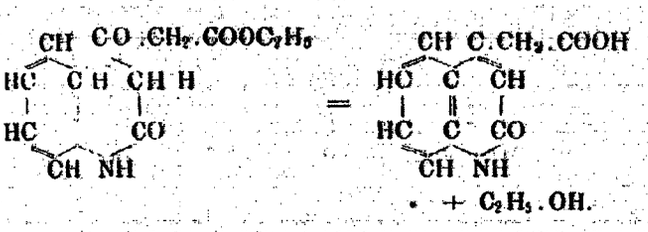
Ein verschiedenes Verhalten zeigen die drei Verbindungen ferner gegen Condensationsmittel.

Wie aus Acetessigsäureanilid und concentrirter Schwefelsäure nach Knorr das Lepidon,



gebildet wird, so kann aus allen drei Verbindungen des Acetondicar-

bonsäureesters mit Anilin durch geeignete Condensationsmittel eine Carbonsäure des Lepidons,



welche wir Chinolon-γ-essigsäure[1]) nennen wollen, erhalten werden.

Das Monanilid giebt bei der Condensation mit concentrirter Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur ziemlich glatt das Chinolinderivat. Das Dianilid dagegen wird bei gleicher Behandlung in Sulfanilsäure und Spaltungsproducte des Acetondicarbonsäureesters verwandelt. Wird das Dianilid aber mit einer etwas verdünnteren Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur condensirt, so entsteht daraus — wenn auch in geringer Ausbeute — ebenfalls die Chinolon-γ-essigsäure.

Das Anilid des β-Phenylamidoglutaconsäureesters erinnert in seiner Zusammensetzung und in seinem Verhalten an das von Knorr aus Benzoylessigester und Anilin dargestellte Anilid der β-Phenylamidophenylacrylsäure[2]).

$C_6H_5.C(NH.C_6H_5):CH.CO.NH.C_6H_5$

Anilid der β-Phenylamidophenylacrylsäure.

$C_2H_5OOC.CH:C(NH.C_6H_5).CH_2.CO.NH.C_6H_5$

Anilid des β-Phenylamidoglutaconsäureesters.

Aus beiden Verbindungen wird durch verdünnte Mineralsäuren in der Kälte Anilin abgespalten, indem im ersteren Fall das Benzoylessigsäureanilid, im letzteren das Monanilid des Acetondicarbonsäureesters entsteht.

Will man also aus dem Anilid des β-Phenylamidoglutaconsäureesters die Chinolon-γ-essigsäure darstellen, so wird man zunächst durch Behandeln mit verdünnter kalter Mineralsäure den Ester in Anilin und das Monanilid des Acetondicarbonsäureesters spalten und Letzteres dann mit concentrirter Schwefelsäure zu Chinolon-γ-essigsäure condensiren. Es gelingt aber auch, direct aus dem Anilid des β-Phe-

[1]) Diese Säure ist auch schon im Patent (siehe Friedländer, Patente Bd. I, 213) erwähnt, wird aber dort noch irrthümlich für ein Derivat des γ-Oxy-Chinaldins gehalten.

[2]) Ann. d. Chem. 245, 373.

nylamidoglutaconsäureesters durch Condensation mit 80-procentiger Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur die Chinolon-γ-essigsäure darzustellen.

Mit concentrirter Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur wird das Anilid des β-Phenylamidoglutaconsäureesters in eine stickstoffhaltige Sulfosäure verwandelt, die bis jetzt nicht näher untersucht worden ist.

Die Chinolon-γ-essigsäure ist eine Verbindung von ausgesprochen sauren Eigenschaften, die nur mehr geringe Basicität zeigt; sie bildet Metallsalze und lässt sich mit Alkohol und Salzsäure verestern. Erhitzt man die Säure über ihren Schmelzpunkt, so wird Kohlensäure abgespalten und es hinterbleibt das Lepidon,



Experimenteller Theil.

Einwirkung von Acetondicarbonsäureester auf Anilin bei gewöhnlicher Temperatur.

β-Phenylamidoglutaconsäureester, $C_2H_5OOC.CH_2.C(NH.C_6H_5):CH.COOC_2H_5$.

5 g Anilin und 11 g Acetondicarbonsäureester (molekul. Mengen) wurden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Anfangs war Trübung durch Wasserabscheidung eingetreten und nach dreitägigem Stehen war die Masse zu einem festen Krystallkuchen erstarrt. Letzterer wurde in wenig Methylalkohol gelöst; beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels schied sich der β-Phenylamidoglutaconsäureester in wasserklaren, schön ausgebildeten Krystallen aus.

Der Schmelzpunkt dieser Krystalle wurde — wie schon erwähnt — sehr schwankend gefunden; so schmolz ein aus Methylalkohol umkrystallisirtes Präparat gegen 87°, während eine mehrere Male aus wasserfreiem Aether umkrystallisirte Probe bei 97—98° schmolz. Die Verbindung ist in Wasser unlöslich; in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löst sie sich leicht. Die alkoholisch-wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine gelbbraune Färbung. Durch kalte, verdünnte Mineralsäuren wird der β-Phenylamidoglutaconsäureester in seine Componenten gespalten. Für die Analyse wurde ein mehrere Male aus wasserfreiem Aether umkrystallisirtes Präparat verwandt, welches den Schmp. 97–98° zeigte.

$C_{15}H_{19}NO_4$. Ber. C 64.98, H 6.85, N 5.05.
Gef. » 65.07, » 6.95, » 5.15.

Wird die trockne Substanz im Reagensrohr über freier Flamme erhitzt, so schmilzt sie zuerst zu einer farblosen Flüssigkeit zusammen, die sich bei weiterem Erhitzen plötzlich explosionsartig zersetzt, wobei sie sich stark braun färbt.

Einwirkung von Acetondicarbonsäureester auf Anilin bei 100° (im zugeschmolzenen Rohr).

60 g Anilin und 100 g Acetondicarbonsäureester wurden 24 Stunden im geschlossenen Rohr im kochenden Wasserbade erhitzt. Im Rohr war in der Regel nur geringer Druck. Der Röhreninhalt wurde noch warm in einen Kolben gegossen und mit ungefähr 1 L Benzol versetzt. Nach einiger Zeit scheidet sich das Dianilid der Acetondicarbonsäure, das in Benzol schwer löslich ist, in farblosen, kleinen Krystallen aus. Ausbeute 20 g.

Von den Mutterlaugen des Dianilids wurde das Benzol auf dem Wasserbade fast vollständig abdestillirt. Aus dem Destillationsrückstand schied sich nach mehrtägigem Stehen an einem kühlen Ort eine reichliche Menge von Krystallen des Monanilids des β-Phenylamidoglutaconsäureesters aus. Ausbeute 30 g.

Die Mutterlaugen hiervon wurden nun im Dampfstrom destillirt. Zuerst ging Benzol über, dann folgte Anilin. Es wurde so lange mit der Dampfdestillation fortgefahren, bis das Anilin vollständig übergetrieben war. Der ölige Destillationsrückstand erstarrte beim Abkühlen zu einem mit hellgelben Syrup durchsetzten Krystallbrei. Dieser wurde durch Aufstreichen auf Thon vom Syrup befreit; die fast trockne Krystallmasse wurde in viel kaltem Benzol aufgenommen, vom Ungelösten abfiltrirt und vom Filtrat das Benzol möglichst abdestillirt. Der Verdampfungsrückstand erstarrte beim Abkühlen krystallinisch.

Die Krystalle stellen das Monanilid des Acetondicarbonsäureesters dar. Ausbeute etwa 0.3 g.

Dianilid der Acetondicarbonsäure.

$C_6H_5.NH.OC.CH_2.CO.CH_2.CO.NH.C_6H_5$.

Die Verbindung, auf die oben angegebene Weise dargestellt, krystallisirt aus absolutem Alkohol in kleinen, farblosen Nädelchen, die bei 155° unter Gasentwickelung schmelzen. Sie ist schwer löslich in Benzol, Aether und Chloroform. Die mit Wasser versetzte, alkoholische Lösung des Dianilids giebt auf Zusatz von Eisenchlorid sogleich eine tiefviolette Färbung. In verdünnter, kalter Natronlauge löst sich die Verbindung auf und wird auf Zusatz von Mineralsäure wieder unverändert ausgefällt.

$C_{17}H_{16}N_2O_3$. Ber. C 68.91, H 5.40, N 9.45.
Gef. » 68.81, » 5.62, » 9.50.

Verhalten des Dianilids gegen concentrirte Schwefelsäure.

Beim Behandeln des Dianilids mit concentrirter Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur entsteht Sulfanilsäure. Wird dagegen das Dianilid mit einer verdünnten, etwa 80-procentigen Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur condensirt, so bildet sich daraus die Chinolon-γ-essigsäure.

Darstellung der Chinolon-γ-essigsäure aus dem Dianilid.

10 g Dianilid wurden bei gewöhnlicher Temperatur in 60 ccm 80-procentiger Schwefelsäure nach und nach eingetragen. Die Masse erstarrt anfangs (Salzbildung), löst sich aber beim Erwärmen wieder auf. Um die Condensation zu Ende zu führen, wurde 4 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Umschütteln des Kolbens war Gasentwickelung zu bemerken und es trat Aceton-Geruch auf — ein Zeichen, dass theilweise eine tiefer gehende Zersetzung des Dianilids statt hatte.

Das Reactionsproduct wurde in Eiswasser gegossen, wobei die Ausscheidung eines voluminösen, weissen Niederschlags eintrat. Letzterer wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und in verdünnter, kalter Soda gelöst. Von ungelöst Gebliebenem wurde abfiltrirt und das klare Filtrat in der Siedehitze mit Salzsäure angesäuert. Die Chinolon-γ-essigsäure scheidet sich hierbei als dicker Brei von verfilzten Nädelchen aus. Ausbeute 3.6 g.

Monanilid des β-Phenylamidoglutaconsäureesters,
$C_6H_5.NH.CO.CH_2.C(NH.C_6H_5):CH.COOC_2H_5$.

Das Rohproduct, wie oben angegeben bereitet, wurde aus Methylalkohol umkrystallisirt und so in grossen, gut ausgebildeten Krystallen erhalten. Dieselben sind in Benzol und Alkohol leicht, schwerer in absolutem Aether löslich. Ihr Schmelzpunkt ist — wie schon eingangs erwähnt — sehr schwankend gefunden worden.

Für die Analyse wurde das Rohproduct einmal aus wasserfreiem Aether umkrystallisirt und zeigte so den Schmp. 129—130°.

$C_{19}H_{20}N_2O_3$. Ber. C 70.37, H 6.17, N 8.64.
Gef. » 70.31, » 6.15, » 8.50.

Beim Reiben wird der Körper stark elektrisch. Wird die alkoholisch-wässrige Lösung dieses Anilids mit Eisenchlorid versetzt, so entsteht zuerst eine gelbliche Färbung, die aber rasch in Violett übergeht; es wird durch die freie Säure des Eisenchlorids Anilin abgespalten, und das so gebildete Monanilid des Acetondicarbonsäureesters verursacht die violette Färbung. Dass diese Eisenchloridreaction so zu deuten ist, geht aus folgendem Versuch hervor: Versetzt man die alkoholisch-wässrige Lösung des Anilids mit einem Tropfen verdünnter Salzsäure und fügt dann Eisenchlorid hinzu, so entsteht sofort die violette Färbung.

Verdünnte Salzsäure spaltet das Monanilid des β-Phenylamidoglutaconsäureesters in Anilin und in das

Monanilid des Acetondicarbonsäureesters,
$C_6H_5.NH.CO.CH_2.CO.CH_2.COOC_2H_5$.

Diese Verbindung wurde — wie oben erwähnt — aus den Mutterlaugen vom Monanilid des β-Phenylamidoglutaconsäureesters durch Dampfdestillation erhalten. Hierbei ist aber die Ausbeute eine minimale, so dass sich dies Verfahren zur Darstellung des Körpers nicht empfiehlt[1]). Zur Bereitung dieses Anilids haben wir folgende Methode ausgearbeitet: Das Monanilid des β-Phenylamidoglutaconsäureesters wurde mit kalter, verdünnter Salzsäure (1 : 1) in einer Reibschale angerührt und 2 Stunden stehen gelassen, dann abgesaugt und mit Wasser gewaschen, bis das Filtrat keine saure Reaction mehr zeigte. Die im Vacuum getrocknete Krystallmasse wurde aus wasserfreiem Aether umkrystallisirt und zeigte so den Schmp. 75—76° (vorheriges Sintern).

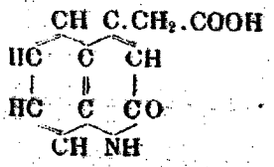
$C_{13}H_{15}NO_4$. Ber. C 62.65, H 6.02, N 5.62.
Gef. » 62.72, » 5.89, » 5.70.

Die Substanz ist in Alkohol, Benzol und Aether leicht löslich, schwerer in Ligroïn; in kochendem Wasser löst sie sich schwer und scheidet sich beim Erkalten in feinen verfilzten Nädelchen aus.

Verdünnte kalte Sodalösung löst die Verbindung auf; durch Einleiten von Kohlensäure wird sie daraus wieder ausgeschieden. Lässt man aber die Lösung in Soda längere Zeit stehen, so wird durch Kohlensäure nichts mehr ausgefällt, es tritt dabei offenbar Verseifung der Carboxäthylgruppe ein. Durch Eisenchlorid wird in der alkoholisch-wässrigen Lösung des Monanilids direct eine tief violette Färbung hervorgerufen.

Beim 2stündigen Erwärmen des Monanilids mit concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbad wird dasselbe glatt in die Chinolon-γ-essigsäure übergeführt, welche durch Eingiessen des Reactionsproductes in eine angemessene Menge Eiswasser als dichter, weisser Niederschlag erhalten wird.

Chinolon-γ-essigsäure,



Wie sich aus dem oben Gesagten ergiebt, kann man diese Säure aus allen 3 Verbindungen des Anilins mit Acetondicarbonsäureester

[1]) Es ist möglich, dass in den Mutterlaugen gar kein Monanilid fertig gebildet enthalten ist und dass dieses bei der Dampfdestillation durch Anilinabspaltung erst aus dem Anilid des β-Phenylamidoglutaconsäureesters entsteht.

erhalten. Wir haben nun eine Methode zur Darstellung der Chinolon-γ-essigsäure ausgearbeitet, bei welcher die Isolirung der einzelnen Verbindungen nicht nöthig ist und welche deshalb rascher zum Ziele führt. 15 g Anilin und 33 g Acetondicarbonsäureester (molekulare Mengen) wurden im Rohr 24 Stunden am kochenden Wasserbade erhitzt. Der noch warme Röhreninhalt wurde mit Benzol in einem Kolben gespült, dann noch 300—400 ccm Benzol hinzugegeben und längere Zeit an einem kühlen Ort stehen gelassen. Das ausgeschiedene Dianilid wog 4.5 g.

Von den Mutterlaugen wurde das Benzol vollständig abdestillirt und der Rückstand in der Kälte mit Salzsäure (1:1) durchgearbeitet, um das Anilid des β-Phenylamidoglutaconsäureesters in das Monanilid des Acetondicarbonsäureesters überzuführen. Die nach einiger Zeit zu einem mit Oel durchsetzten Krystallbrei erstarrte Masse konnte durch Aufstreichen auf Thon von dem anhaftenden Oel befreit werden. Ausbeute an fast trocknem Product 10 g.

Diese Krystallmasse wurde in 60 ccm concentrirter Schwefelsäure nach und nach eingetragen und dann 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Eingiessen der erkalteten Reactionsmasse in Eiswasser fällt die Chinolon γ-essigsäure als schwach gefärbter voluminöser Niederschlag aus. Ausbeute an diesem Rohproduct 6 g. Rechnet man hierzu noch die 1.5 g Chinolon-γ-essigsäure, die man aus den 4.5 g Dianilid gewinnen kann, so hat man eine Gesammtausbeute von 6—8 g Rohsäure. Zur Reinigung dieser Rohsäure kann man sie entweder aus viel kochendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisiren, oder aber man kann — um die grossen Flüssigkeitsmengen zu vermeiden — die Rohsäure in verdünnter kalter Soda lösen, von etwa ungelöst Gebliebenem abfiltriren, das Filtrat mit Thierkohle behandeln und dann in der Siedehitze die Chinolon-γ-essigsäure mit Salzsäure ausfällen. Einerlei, nach welcher dieser beiden Methoden bereitet, stellt die Chinolon-γ-essigsäure eine weisse, aus verfilzten Nädelchen bestehende Krystallmasse dar. Die Säure ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, ebenso ist sie schwer löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Die aus Wasser umkrystallisirte Säure schmolz gegen 205—206° (vorheriges Sintern) unter lebhafter Gasentwickelung. Letztere ist so stark, dass die geschmolzene Masse hoch im Schmelzpunktröhrchen emporsteigt. Wenn die Gasentwickelung vorüber ist, bildet sich an den Wandungen des Schmelzpunktröhrchens ein krystallinischer Anflug und dieser schmilzt erst wieder, wenn man die Temperatur auf 218° steigert; dies ist aber ungefähr der Schmelzpunkt des Lepidons, welches auch — wie später noch gezeigt werden wird — aus der Chinolon-γ-essigsäure durch Kohlensäureabspaltung thatsächlich entsteht.

Zur Analyse wurde ein bei 110° getrocknetes Präparat verwandt.

$C_{11}H_9NO_3$. Ber. C 65.02, H 4.43, N 6.89.
Gef. » 65.28, » 4.40, » 7.15.

Die Chinolon-γ-essigsäure zeigt einen ausgesprochenen Säurecharakter. Sie bildet ein gut krystallisirendes Baryum- und Kupfer-Salz Das Silbersalz erhält man als weissen Niederschlag, wenn man die Lösung des Calciumsalzes mit salpetersaurem Silber versetzt.

$C_{11}H_8NO_3Ag$. Ber. Ag 34.83. Gef. Ag 34.92.

Chinolon-γ-essigsäure-Aethylester.

Die Säure wurde in der 8—10-fachen Menge absolutem Alkohol suspendirt und dann trocknes Salzsäuregas unter Erwärmen eingeleitet. Dabei geht sie allmählich in Lösung. Nach zweistündigem Einleiten wird unterbrochen und der Alkohol auf dem Wasserbad vollständig verdampft.

Der Rückstand, welcher auf Zusatz von kaltem Wasser erstarrt, wurde fein zerrieben und mit Sodalösung behandelt, um etwa vorhandene Chinolon-γ-essigsäure zu entfernen. Dann wurde abgesaugt mit Wasser gewaschen und die weisse Masse im Vacuum getrocknet. Aus Benzol umkrystallisirt, stellt der Chinolon-γ-essigsäure-äthylester farblose flache Nädelchen dar, welche bei 172—173° schmelzen.

$C_{13}H_{13}NO_3$. Ber. N 6.06. Gef. N 6.03.

Die Substanz ist in heissem Benzol ziemlich leicht löslich, sehr leicht löst sie sich in absolutem Alkohol, schwer in Aether. Mit Mineralsäuren bildet der Ester gut krystallisirende, in Wasser leicht lösliche Salze. Beim Behandeln mit Phosphoroxychlorid bei Wasserbadtemperatur erhält man den α-Chlor-Chinolin-γ essigsäureester[1]).

Abspaltung von Kohlensäure aus der Chinolon-γ-essigsäure. Bildung von Lepidon.

1 g Chinolon-γ-essigsäure wurde in einem Reagenzrohr bei 250° (Metallbad) geschmolzen. Die entweichende Kohlensäure konnte durch Einleiten in Barytwasser nachgewiesen werden. Die nach dem Erkalten erstarrte Schmelze wurde mit Sodalösung zerrieben, abgesaugt, gewaschen und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Die so erhaltenen Krystalle zeigten an demselben Thermometer mit einer Probe Lepidon (aus Anilin und Acetessigester) den nämlichen Schmp. 220°.

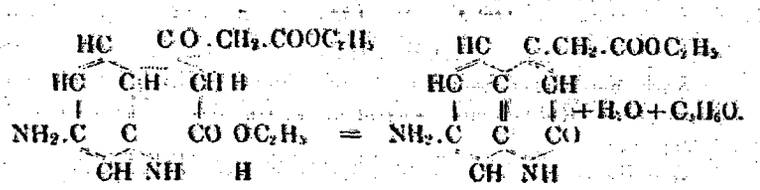
[1]) Diesen Körper haben wir schon dargestellt, aber noch nicht analysirt.

570. E. Besthorn und E. Garben: Ueber die Einwirkung von Acetondicarbonsäureester auf meta-Phenylendiamin.

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

(Eingegangen am 28. November.)

In einer früheren Mittheilung[1]) ist gezeigt worden wie bei der Einwirkung von Acetessigester auf meta-Phenylendiamin in ziemlich glatter Weise ein *Bz*-Amido-Lepidon[2]) entsteht. Es war anzunehmen, dass aus Acetondicarbonsäureester und meta-Phenylendiamin ein *Bz*-Amido-Lepidon entstehen würde, welches an der im Pyridinkern befindlichen Methylgruppe Carboxäthyl enthielt:



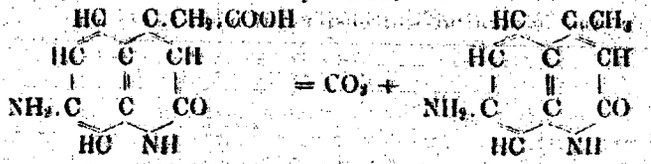
Der Versuch hat auch in diesem Sinne entschieden. Bei der Einwirkung äquimolekularer Mengen von Acetondicarbonsäureester und meta-Phenylendiamin (im geschlossenen Rohr bei 100°) entsteht — der Hauptsache nach — der Körper von obiger Zusammensetzung, welchen wir *Bz*-Amido-Chinolon-γ-essigsäureester nennen wollen. Für die Reindarstellung schienen uns die Eigenschaften der freien Säure geeigneter zu sein, als die ihres Esters. Es wurde deshalb aus dem Reactionsproduct durch Verseifen mit Salzsäure die Säure, resp. deren salzsaures Salz abgeschieden und dieses dann weiter gereinigt. Die *Bz*-Amido-Chinolon-γ-essigsäure ist in Wasser schwerlöslich; die wässrige Lösung zeigt eine schöne blaue Fluorescenz. Mit concentrirten Mineralsäuren bildet die Säure Salze, die in Wasser dissociiren. Von den Salzen der alkalischen Erden zeichnet sich das Calciumsalz durch Krystallisationsvermögen besonders aus. Mit Alkohol und Salzsäure kann die *Bz*-Amido-Chinolon-γ-essigsäure leicht verestert werden. Wird die freie Säure über ihren Schmelzpunkt erhitzt,

---

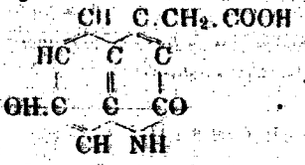
[1]) Diese Berichte 31, 796.

[2]) Nach den Ausführungen von Pechmann's, diese Berichte 32, 3687, nennen wir in der Folge diese Verbindungen Lepidone resp. Chinolone, also *Bz*-Amido- resp. *Bz*-Oxy-Lepidon statt wie früher Amido- resp. Oxy-α-Oxy-Lepidin.

so spaltet sich Kohlensäure ab und es hinterbleibt das *Bz*-Amido-Lepidon (von Besthorn und Byvanck).

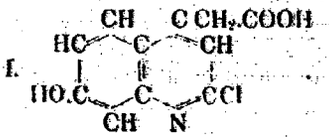


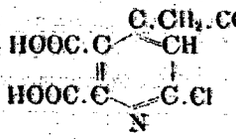
Durch Verkochen der Diazolösung der Amidosäure kann man die Amidogruppe durch Hydroxyl ersetzen, und es entsteht so die *Bz* Oxy-Chinolon-γ-essigsäure.

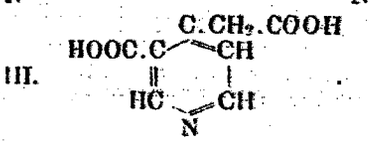


Auch bei dieser Säure lässt sich durch Erhitzen über ihren Schmelzpunkt Kohlensäure abspalten, indem das *Bz*-Oxy-Lepidon gebildet wird.

Wir hatten die Absicht, aus der *Bz*-Oxy-Chinolon-γ-essigsäure resp. ihrem Ester, analog wie dies schon Besthorn und Byvanck bei dem *Bz*-Oxy-Lepidon durchgeführt haben, durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid[1]) das Chlorderivat der Zusammensetzung I darzustellen und dieses durch Oxydation in eine gechlorte Dicarbonsäure der γ-Pyridinessigsäure (II) überzuführen. Durch Ersatz des Chlors in dieser Säure durch Wasserstoff und Abspaltung der α-ständigen Carboxylgruppe wäre man dann zu der — nach der Annahme von Königs — der Cincholoïponsäure zu Grunde liegenden, nicht hydrirten Säure (III) gelangt. Bis jetzt ist es uns jedoch







[1]) Wie der eine von uns (Besthorn) gefunden hat, wird auch das *Bz*-Oxy-Lepidon beim Behandeln mit Phosphoroxychlorid bei Wasserbadtemperatur in glatter Weise in das *Bz*-Oxy-α-Chlor-Lepidin übergeführt. Die Hydroxylgruppe im Benzolkern wird dabei nicht durch Chlor ersetzt. Zur Darstellung des *Bz*-Oxy-α-Chlor-Lepidins ist dies Verfahren dem in der früheren Abhandlung angegebenen vorzuziehen.

nicht gelungen, die angeführten Reactionen in dem gewünschten Sinne durchzuführen. Die Oxychlorsäure (I) konnten wir zwar erhalten; die Versuche, daraus die Verbindung (II) darzustellen, waren bis jetzt ohne Erfolg.

Experimenteller Theil.

Bz-Amido-Chinolon-γ-essigsäure.

25 g im Wasserstoffstrom frisch destillirtes *m*-Phenylendiamin und 50 g Acetondicarbonsäureester wurden 24 Stunden im kochenden Wasserbad im geschlossenen Rohr erhitzt. In der Röhre war in der Regel nur geringer Druck, sie wurde noch warm entleert und mit heissem Alkohol nachgespült. Beim Zusatz von Alkohol zu der syrupösen Reactionsmasse entstand eine milchige Trübung, die beim Erwärmen wieder verschwand. Es wurde so viel Alkohol zugegeben, bis die Masse dünnflüssig war und möglichst heiss auf der Pumpe abgesaugt, wobei eine geringe Menge (1 g) eines schwer löslichen Körpers auf dem Filter zurückblieb. Vom Filtrat wurde der Alkohol verdampft und der Rückstand, welcher der Hauptsache nach aus dem Ester der *Bz*-Amido-Chinolon-γ-essigsäure besteht, mit 250 ccm 20-proc. Salzsäure versetzt. Nach ½-stündigem Kochen unter Rückflusskühlung ist die Verseifung grösstentheils erfolgt, und es beginnt sich das salzsaure Salz der freien Säure als schweres Krystallpulver auszuscheiden.

Nach 1½-stündigem Kochen wurde die ausgeschiedene Krystallmasse abgesaugt, mit verdünnter Salzsäure gewaschen und auf Thon getrocknet. Ausbeute 26 g.

Die dunkel gefärbten Mutterlaugen enthielten reichliche Mengen von salzsaurem *m*-Phenylendiamin. Die 26 g Rohsäure krystallisirten wir zur Reinigung aus verdünnter Salzsäure (1 L Wasser + 50 ccm conc. Salzsäure) unter Zusatz von Thierkohle um. Das so erhaltene, rein weisse, salzsaure Salz der *Bz*-Amido-Chinolon-γ-essigsäure wurde auf der Pumpe abgesaugt und so lange mit Wasser gewaschen, bis das Filtrat keine Chlorreaction mehr zeigte. Dabei dissociirt das salzsaure Salz, und es bleibt die freie Säure auf dem Filter zurück. Ausbeute 17 g (ohne Mutterlaugen).

Die Säure ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln schwer löslich, auch in kochendem Wasser löst sie sich nur schwer auf; sie krystallisirt daraus in haarfeinen, farblosen Nädelchen. Die wässrige Lösung fluorescirt blau. In verdünnter, kalter Soda löst sich die Säure leicht; diese Lösung zeigt bei starker Verdünnung ebenfalls eine prächtige, bläuliche Fluorescenz. Durch vorsichtigen Zusatz von Mineralsäuren fällt aus dieser Lösung die Säure als voluminöser, weisser Niederschlag aus, welcher sich auf Zusatz von mehr Mineralsäure wieder auflöst.

Zur Analyse wurde ein Präparat verwandt, das mehrere Male aus Wasser umkrystallisirt und bei 100° getrocknet war.

$C_{11}H_{10}N_2O_3$. Ber. C 60.55, H 4.58, N 12.84.
Gef. » 60.48, » 4.52, » 12.88.

Schmelzpunkt: Die Substanz beginnt bei 260° zu sintern und schmilzt gegen 271° unter Bräunung.

Calciumsalz.

Dieses krystallisirt in farblosen, krystallwasserhaltigen Täfelchen, die in kaltem Wasser schwer löslich sind. Bei 130° getrocknet, gab das Salz bei der Analyse folgende Zahlen:

$(C_{11}H_9O_3N_2)_2Ca + 3H_2O$. Ber. Ca 7.09, H_2O 15.95.
Gef. » 6.83, » 16.09.

Esterificirung der *Bz*-Amido-Chinolon-γ-essigsäure.

5 g salzsaures Salz der Amidosäure wurden in 100 ccm absolutem Alkohol suspendirt und ein kräftiger Strom trockner Salzsäure eingeleitet. Das Gemisch erwärmt sich und das salzsaure Salz geht dabei in Lösung (aber nicht bis zur klaren Lösung). Es wurde nun unter Erwärmen auf dem Wasserbad noch 1½ Stdn. Salzsäure eingeleitet. Dabei tritt ein Punkt ein, wo sich das salzsaure Salz des Aethers in zu Klumpen vereinigten Kryställchen ausscheidet; beim längeren Kochen zerfallen diese Klumpen wieder zu einem feinen Krystallpulver. Letzteres wurde abgesaugt und nach dem Waschen mit verdünnter Salzsäure und Wasser in einer Reibschale mit Sodalösung zerrieben. Die so erhaltene, freie Base stellt ein weisses Pulver dar, welches durch Umkrystallisiren aus Alkohol in flachen, zu Büscheln vereinigten Nadeln erhalten werden kann. Der Schmelzpunkt des Aethers liegt bei 197—198°. In Aether und Benzol ist er ziemlich schwer löslich, in kaltem Wasser löst er sich spurenweise auf. Die Lösungen zeigen bläuliche Fluorescenz.

$C_{13}H_{14}N_2O_3$. Ber. N 11.38. Gef. N 11.51.

Abspaltung von Kohlensäure aus der *Bz*-Amido-Chinolon-γ-essigsäure. — Bildung von *Bz*-Amido-Lepidon.

Wird ein Reagensrohr mit getrockneter Säure rasch in ein auf 300° erhitztes Metallbad getaucht, so schmilzt die Säure unter lebhafter Kohlensäureentwickelung. Beim Erkalten erstarrt die Masse strahlig-krystallinisch. Sie wurde zerrieben und mit Sodalösung behandelt, hierauf abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Beim Umkrystallisiren aus Sprit wurden Krystalle vom gleichen Aussehen und vom gleichen Schmelzpunkt (270°) des *Bz*-Amido-Lepidons erhalten. Eine Stickstoffbestimmung ergab auch die für dieses berechneten Zahlen:

$C_{10}H_{10}N_2O$. Ber. N 16.09. Gef. N 16.15.

Bz-Oxy-Chinolon-γ-essigsäure.

8 g *Bz*-Amido-Chinolon-γ-essigsäure wurden in 500 ccm Wasser und 200 ccm 30-procentiger Schwefelsäure heiss gelöst, dann auf 15° abgekühlt und mit 14 ccm einer Natriumnitritlösung (1:5) diazotirt. Nach einigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde die Flüssigkeit über freier Flamme zum Sieden erhitzt und bis zur Beendigung der Stickstoffentwickelung im Kochen erhalten (etwa 1 Stde.). Alsdann wurde von ausgeschiedenen, gelbbraunen Flocken abfiltrirt; aus dem Filtrat schieden sich beim Abkühlen nadelförmige, hellbraun gefärbte Krystalle aus. Ausbeute 6 g.

Zur Reinigung wurden sie aus verdünnter Salzsäure unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Die so erhaltene, nur mehr schwach gelblich gefärbten Krystalle wurden abgesaugt, erst mit wenig verdünnter Salzsäure und dann so lange mit Wasser gewaschen bis das Filtrat keine Chlorreaction mehr gab (Dissociation). Wird dieses Product nochmals aus Wasser unter Anwendung von Thierkohle umkrystallisirt, so erhält man die Verbindung in fast weissen, verfilzten Nädelchen, die, bei 100° getrocknet, bei der Analyse folgende Zahlen ergaben.

$C_{11}H_9NO_4$. Ber. C 60.27, H 4.10, N 6.39.
Gef. » 60.19, » 4.15, » 6.41.

Schmelzpunkt: gegen 320° unter Bräunung. Löslichkeit: in kaltem Wasser sehr schwer löslich, ebenso schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol. In Bicarbonatlösung ist die Säure löslich und ertheilt der Flüssigkeit eine prächtige, blaue Fluorescenz, die besonders beim Verdünnen schön hervortritt. Beim vorsichtigen Erhitzen der Säure im Reagensrohr über freier Flamme sublimirt unter Kohlensäureabspaltung *Bz*-Oxy-Lepidon.

Esterificirung der *Bz*-Oxy-Chinolon-γ-essigsäure.

10 g Säure wurden in 120 ccm absolutem Alkohol suspendirt und zuerst bei gewöhnlicher Temperatur, später unter Erwärmen auf dem Wasserbade Salzsäure eingeleitet. Nach 2-stündigem Einleiten wurde unterbrochen, der Alkohol verdampft und der syrupöse Rückstand mit kaltem Wasser versetzt. Letzterer erstarrte dabei zu einer fast weissen Masse, welche zerrieben, abgesaugt und öfters mit Wasser gewaschen wurde. Zum Entfernen der etwa beigemischten, nicht veresterten Säure, wurde die Masse mit wenig verdünnter Sodalösung behandelt und nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Farblose, feine Krystallnädelchen, die über 180° erweichten und bei 204–205° schmolzen (geringe Gasentwickelung). Die nach dem Abkühlen im Schmelzpunktsröhrchen erstarrte Masse schmolz bei nochmaligem Erhitzen erst über 220°. In heissem absolutem Alkohol ist die Substanz ziemlich löslich, schwer löslich

ist sie in Aether und Benzol. In viel verdünnter, kalter Sodalösung löst sich der Ester auf (blaue Fluorescenz) und wird durch Einleiten von Kohlensäure aus dieser Lösung in mikroskopisch feinen Nädelchen wieder ausgefällt. Eine Stickstoffbestimmung ergab folgende Zahlen.

$C_{12}H_{13}NO_4$. Ber. N 5.95. Gef. N 5.65.

Beim Erwärmen des Esters mit Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbad wird das Hydroxyl im Pyridinkern durch Chlor ersetzt.

571. W. Braren und E. Buchner: Synthese einer gesättigten bicyclischen Dicarbonsäure.

[Vorl. Mittheil. aus dem chem. Laborat. der Landwirthsch. Hochsch. in Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. E. Buchner.)

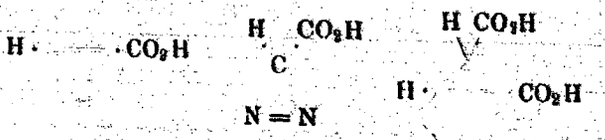
Durch Anlagerung von Diazoessigester an theilweise hydrirte Benzolderivate musste es, analog der Einwirkung dieses Körpers auf ungesättigte Fettsäureester, möglich sein, unter Stickstoffabspaltung zu Abkömmlingen eines combinirten Kohlenstoffringsystemes, bestehend aus einem Drei- und einem Sechs-Ring, zu gelangen. Nach längerem Suchen haben wir im Δ^1-Tetrahydrobenzoësäureester von Aschan eine Substanz gefunden, welche für diese Reaction geeignet ist. Aequimolekulare Mengen der Ausgangsstoffe werden im Oelbad unter Rückfluss auf 110—120° erhitzt, wobei Stickstoffentwickelung auftritt, solange, bis keine Diazoverbindung mehr nachweisbar ist (16—24 Stdn.). Das Product, mit Wasserdampf übergetrieben, ausgeäthert und getrocknet, geht unter vermindertem Druck bei 156—164° (18 mm) über und ist stickstofffrei; die Ausbeute beträgt nicht ganz ein Drittel vom Gewicht des Tetrahydroesters, während fast zwei Drittel des Letzteren unverändert zurückgewonnen werden. Eine Analyse des Oeles bestätigte die Bildungsgleichung:

$$C_6H_9.CO_2C_2H_5 + CHN_2.CO_2C_2H_5 = N_2 + C_7H_{10}(CO_2C_2H_5)_2.$$

Tetrahydrobenzoësäureester. Diazoessigsäureester.

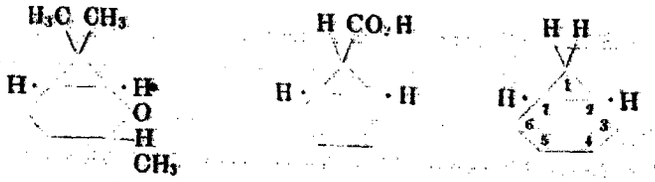
Durch Verseifen mit kochender alkoholischer Kalilauge und Ansäuern wird ein dickflüssiges Säuregemenge erhalten, aus welchem sich nach 1—2 Tagen eine feste Säure abscheidet. Dieselbe zeigt, umkrystallisirt, den Schmp. 152° und ist in sodaalkalischer Lösung beständig gegen Permanganat. Die Analyse, das Verhalten gegen Acetylchlorid, welches leicht zur Bildung eines Anhydrids führt, aus dem die ursprüngliche Säure wieder zurückgewonnen werden kann, und die Molekulargrösse des Anhydrids berechtigen dazu, den Körper als die gesuchte Dicarbonsäure, $C_7H_{10}(CO_2H)_2$, aufzufassen, deren

Entstehung und Constitution durch folgende Formelbilder veranschaulicht wird:



Δ^1-Tetracarbonsäure Diazoessigsäure Reactionsproduct [1]).

Es liegt demnach eine Dicarbonsäure desselben bicyclischen Ringsystemes vor, welches A. v. Baeyer [2]), eine erst aufgestellte, dann aber wieder verlassene Hypothese G. Wagner's aufgreifend, als Muttersubstanz des Carons erwiesen hat. Im gleichen Hefte der »Berichte«, das A. v. Baeyer's erste Mittheilung darüber brachte, und unabhängig von Letzterem konnte ferner der Eine von uns [3]) dasselbe Ringsystem der »Pseudophenylessigsäure«, dem Einwirkungsproduct von Diazoessigester auf Benzol, zu Grunde legen. Es scheint nunmehr zweckmässig, dieser Combination von Trimethylen und Cyclohexan einen besonderen Namen zu geben; wir erlauben uns die Bezeichnung »Caran« zur Erinnerung an die Aufklärung der Constitution des Carons durch von Baeyer für den gesättigten, dem Caron zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff in Vorschlag zu bringen, woraus sich für jene Muttersubstanz, welche die *gem*-Dimethylgruppen und die 3-Methylgruppe des Carons nicht enthält, der Name »Nor-Caran« ergiebt:



Caron (v. Baeyer) Pseudophenylessigsäure (Buchner) Norcaran C_7H_{12}.

Die Pseudophenylessigsäure ist demnach zukünftig als Norcaradiëncarbonsäure, das obige Reactionsproduct, dessen weitere Unter-

[1]) Die Beständigkeit des Körpers in sodaalkalischer Lösung gegen Permanganat könnte als Widerlegung dieser Constitutionsformel (da der Trimethylenring leicht sprengbar sein müsste) betrachtet werden. Versuche haben aber erwiesen, dass das Tetrabromid der Pseudophenylessigsäure, welchem wahrscheinlich eine ähnliche Constitution zukommt, ziemlich beständig gegen jenes Oxydationsmittel ist: ebenso verhält sich auch nach von Baeyer das Caron, diese Berichte 29, 2797.

[2]) Diese Berichte 29, 6, 2796.

[3]) Diese Berichte 29, 108.

suchung vorbehalten bleibt, als 1.2-Norcarandicarbonsäure zu bezeichnen.

1.2-Norcarandicarbonsäureäthylester, $C_7H_{10}(CO_2C_2H_5)_2$.

Die Δ^1-Tetrahydrobenzoësäure (geht bei 240—246° über) wurde genau nach den Vorschriften von Aschan[1]) aus Benzoësäure über die Δ^2-Säure hergestellt, nur konnte die Letztere statt mittels schmelzendem Kaliumhydroxyd durch sechsstündiges Kochen mit alkoholischer Kalilauge umgelagert werden; die Esterificirung erfolgte durch Kochen mit Schwefelsäure und Alkohol; der Aethylester stellt ein farbloses Oel vom Sdp. 206—208° vor. Die Reaction mit Diazoessigester wurde wie oben berichtet durchgeführt. Das Product, der 1.2-Norcarandicarbonsäureester, ist ein etwas gelbliches Oel, das sich in concentrirter Schwefelsäure mit dauernd schwachgelber Farbe löst und, in wässriger Soda suspendirt, von Permanganat nicht angegriffen wird. Zur Analyse gelangte eine von 159—160° (18 mm) übergehende Parthie.

0.1385 g Sbst.: 0.3314 g CO_2, 0.1044 g H_2O. — 0.2055 g Sbst.: 0.4887 g CO_2, 0.1550 g H_2O.

$C_{13}H_{20}O_4$. Ber. C 64.95, H 8.41.
Gef. » 65.26, 64.86, » 8.44, 8.45.

cis-1.2-Norcarandicarbonsäure, $C_7H_{10}(CO_2H)_2$.

Der Ester verseift sich durch dreistündiges Kochen mit alkoholischer Kalilauge; hernach wird der Alkohol verdampft, mit Wasser aufgenommen, angesäuert und nach Zusatz von Ammoniumsulfat durch Aether erschöpft. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat hinterbleibt beim Abdestilliren des Lösungsmittels ein dickflüssiges Oel, aus dem sich nach 1—2 Tagen Krystalle abscheiden. Dieselben werden abgesaugt und durch Waschen mit Aether von der Mutterlauge befreit. Letztere ist anscheinend ein Gemenge isomerer Säuren; vielleicht ist darin die *trans*-1.2-Norcarandicarbonsäure, jedenfalls aber, dem Verhalten der sodaalkalischen Lösung gegen Permanganat nach zu schliessen, eine ungesättigte Säure, etwa eine Cycloheptendicarbonsäure enthalten; das ölige Säuregemenge liefert mit Acetylchlorid kein krystallisirendes Anhydrid und mit Pentachlorid und Ammoniak ein halbfestes Amid. Genauer untersucht ist vorläufig nur die farblose, krystallisirte Säure, welche nach 1—2-maligem Umkrystallisiren aus Aether rhombenähnliche Formen bildet, bei 152—153° schmilzt, von Permanganat in sodaalkalischer Lösung nicht angegriffen wird, in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, schwer

[1]) Ann. d. Chem. 271, 267.

löslich dagegen in Ligroïn und Schwefelkohlenstoff ist. Analyse und Titrirung bestätigen das Vorliegen einer Norcamphandicarbonsäure:

0.1650 g Sbst.: 0.3555 g CO_2, 0.1008 g H_2O. — 0.1710 g Sbst.: 0.3680 g CO_2, 0.1040 g H_2O.

$C_9H_{12}O_4$. Ber. C 58.66, H 6.58.
Gef. » 58.76, 58.69, » 6.84, 6.81.

Titration: 0.1835 g erforderten 19.9 ccm $^1/_{10}$-*n*.-Natronlauge, berechnet für $C_7H_{10}(CO_2H)_2$ 19.9 ccm $^1/_{10}$-*n*.-Natronlauge.

Die 1.2-Stellung der beiden Carboxyle im Ringsystem ist durch die Synthese gesichert; es sind aber zwei stereoisomere 1.2-Norcamphandicarbonsäuren vorauszusehen, je nachdem beide Carboxyle sich auf derselben Seite der Ebene des Trimethylenrings befinden oder nicht. Die vorliegende Säure ist die *cis*-Form, wie die Bildung eines Anhydrids, das wieder in das Ausgangsmaterial zurückgeführt werden kann, beweist.

cis-1.2-Norcamphandicarbonsäureanhydrid, $C_7H_{10}(C_2O_3)$.

Die Säure geht durch 1½-stündiges Kochen mit Acetylchlorid glatt in das Anhydrid über, welches nach einmaligem Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff rein ist. Farblose Blättchen, Schmp. 86–87°; leicht löslich in Aether, Chloroform, Benzol; die Lösung in Chloroform entfärbt Brom auch nach mehreren Tagen nicht. Durch Auflösen des Anhydrids in heisser Natronlauge und Ansäuern erhält man die ursprüngliche Säure, Schmp. 152°, fast quantitativ zurück.

0.1087 g Sbst.: 0.2587 g CO_2, 0.0614 g H_2O. — 0.1100 g Sbst.: 0.2625 g CO_2, 0.0613 g H_2O.

$C_9H_{10}O_3$. Ber. C 65.02, H 6.08.
Gef. » 64.91, 65.08, » 6.38, 6.24.

Molekulargewichtsbestimmung: Lösungsmittel 13.26 g Benzol.

$C_9H_{10}O_3$. Ber. Mol.-Gew. 166.
0.0877 g Sbst.: 0.19° Erniedrigung, gef. Mol.-Gew. 174.
0.2039 » » : 0.425° » » » 181.

572. Fr. Hutscher: Ueber das Antipepton.

(Aus dem physiologischen Institut zu Marburg.)

(Eingeg. am 27. November; mitgeth. in der Sitzung von Hr. H. Thierfelder.)

In einer in dieser Zeitschrift erschienenen, »Ueber Antipepton« betitelten Abhandlung, hat Siegfried[1]) auf meine Arbeiten, die sich mit den tryptischen Verdauungsproducten des Eiweisses beschäftigen, Bezug genommen, und stellt die von mir erhaltenen Resultate als irrthümliche hin. Diese Angaben Siegfried's muss ich berichtigen.

Nach Kühne besteht das Eiweissmolekül aus zwei dem Gewicht nach gleichen Hälften, der Anti- und der Hemi-Gruppe. Gemäss dieser Theorie soll unter der Einwirkung des Trypsins die Antigruppe als einziges Endproduct lediglich Antipepton liefern, dieses aber seinem Gewicht nach die Hälfte des zur Verdauung gelangten Eiweisses ausmachen. Aus der Hemigruppe sollten Leucin, Tyrosin und die übrigen, bei der tryptischen Verdauung entstehenden Spaltungsproducte hervorgehen. Dem Antipepton kam, da es das Endproduct der Wirkung des Trypsins auf die Antigruppe war, nach Kühne absolute Widerstandsfähigkeit gegen Trypsin zu.

Die Isolirung der Endproducte der Trypsinverdauung, also des Antipeptons einerseits, des Leucins und Tyrosins andererseits geschieht nach Kühne der Hauptsache nach in folgender Weise: Eine durch intensive Trypsinverdauung von Eiweiss gewonnene Lösung wird durch Filtration von den ungelösten, durch Aufkochen bei essigsaurer Reaction und Filtration von den coagulabeln Theilen getrennt. Das Filtrat wird stark eingeengt zur Krystallisation aufgestellt. Dabei scheiden sich die Hauptmassen des Leucins und Tyrosins aus. Weitere Abscheidungen der beiden Körper werden dann noch durch passende Alkoholbehandlung erzielt. Die vom Tyrosin und Leucin getrennte Masse wird darauf mit Ammonsulfat ausgesalzen und von den ausgesalzenen Albumosen durch Filtration getrennt. Der durch Ammonsulfat nicht aussalzbare Rest wird vom Ammonsulfat befreit, durch Alkohol gefällt und dieser Niederschlag als »Antipepton« bezeichnet. Eine Reinigung des Antipeptons suchte Kühne durch Auskochen mit Alkohol und Fällung des Antipeptons mit Phosphorwolframsäure zu erreichen.

Mit der geschilderten Methode erhielt Kühne eine Substanz, die ihrer Menge nach ca. 62 pCt. der für das Antipepton berechneten theoretischen ausmachte. In dieser reichlichen Ausbeute fand Kühne[2]) eine werthvolle Bestätigung seiner Theorie. Den Verlust von 38 pCt. suchte er in der Unvollkommenheit seiner Methode.

[1]) Diese Berichte 33, 2851. [2]) Zeitschr. für Biologie 22, 435 u. ff.

Die Angaben Kühne's wurden von Siegfried[1]) und Balke[2]), einem Schüler Siegfried's, vollkommen bestätigt. Namentlich stellte Balke mittels einer Methode, die mit der oben geschilderten, von Kühne angegebenen, bis auf einige kleine Abänderungen übereinstimmte, ein Antipepton dar, das alle Eigenschaften besass, die Kühne als charakteristisch für das Antipepton angiebt. Das gewonnene Antipepton identificirte Balke[3]) durch Analyse mit der von Siegfried entdeckten Fleischsäure[4]), die damals noch die Formel $C_{10}H_{15}N_3O_5$ hatte. Damit war das Antipepton als chemisches Individuum charakterisirt. Die Ausbeuten Balke's an Antipepton mussten, sofern Balke die Methode der Darstellung beherrschte, der von Kühne erhaltenen zum mindesten gleich sein, also im ungünstigen Fall 62 pCt. der nach Kühne's Theorie berechneten betragen.

In zwei auf einander folgenden Arbeiten stellte ich[5]) mir genau nach den Angaben von Kühne und Balke Fibrinantipepton dar. Ich erhielt auch in beiden Fällen eine Substanz in der Ausbeute und von den Eigenschaften, die Kühne für das Antipepton forderte. Diese Substanz erwies sich aber nicht als chemisches Individuum, wie die Angaben Balke's erwarten liessen, sondern als ein Gemenge. Denn wenn ich dieselbe nach dem Verfahren Kühne's weiter reinigte, indem ich sie mit Phosphorwolframsäure fällte, so vermochte ich aus der Phosphorwolframfällung keine Säure der Formel $C_{10}H_{15}N_3O_5$, die Siegfried und Balke für das reine Antipepton angeben, zu gewinnen, sondern ich erhielt im Gegentheil ein Gemenge von Basen, die sich leicht mit Hülfe der von Kossel[6]) angegebenen Methode in die verschiedenen Hexonbasen, Histidin, Arginin und Lysin auftheilen liessen. Aus dem Filtrat der Phosphorwolframfällung stellte ich Asparaginsäure, sowie Glutaminsäure dar. Ausserdem liess sich aus demselben noch Leucin und Tyrosin gewinnen. Gestützt auf die quantitative Bestimmung der Hexonbasen konnte ich bereits damals mich dahin aussprechen, dass das Fibrin unter der Einwirkung des Trypsins eine annähernd vollkommene Spaltung erfahren muss. Diese meine Angaben will Siegfried durch seine Arbeit als irrthümlich erweisen. In der That kann dies nur dadurch geschehen, dass Sieg-

[1]) Archiv für Anatomie und Physiologie. Physiol. Abth. 1894, 416.
[2]) Zeitschr. für physiolog. Chem. 22, 255. [3]) l. c.
[4]) Auf die »Fleischsäure«, die nach den Untersuchungen von Mays (s. Zeitschr. für Biologie 34 (1896), 268) garnicht einmal ein peptonartiger Körper, sondern eine Albumose ist, und die übrigen merkwürdigen Spaltungsproducte der »Phosphorfleischsäure«, der Muttersubstanz der »Fleischsäure«, werde ich in einer anderen Abhandlung näher eingehen.
[5]) Zeitschr. f. physiolog. Chem. 25, 195; 26, 110.
[6]) Zeitschr. f. physiolog. Chem. 25, 165; 26, 588.

fried mit der Methode Balke's einen einheitlichen Körper von der Formel $C_{10}H_{15}N_3O_5$ mit peptonartigem Charakter und die Eigenschaften, die Kühne und Balke als charakteristisch für das Antipepton angeben, darstellt und meine Angaben über die Zerlegung des Antipeptons Balke's in Histidin, Arginin, Lysin u. s. w. widerlegt.

In der That hat Siegfried einen derartigen Versuch gemacht und an anderem Orte[1]) veröffentlicht. Er suchte dort mit einer Methode, die sich zum Theil noch ziemlich eng an das Verfahren Kühne's und Balke's anlehnte, zu einem reinen Antipepton zu kommen. Der Erfolg der Siegfried'schen Arbeit lässt sich auf Grund meiner Veröffentlichung über das Antipepton Balke's voraussagen. Siegfried gelangte zu einem Antipepton, das ein Zinksalz mit 7.91 pCt. Zink gab.

$(C_{10}H_{17}N_3O_5)_2Zn$. Ber. Zn 11.26. Gef. Zn 7.91.

Seine Versuche schloss er mit den Worten ab: »Ich habe die Versuche, durch Alkoholreinigung zu reinen Producten zu gelangen, aufgegeben.«

Demgemäss stellt er denn auch, trotzdem er meine Ansichten über das Antipepton Balke's widerlegen will, nicht mehr nach dem Verfahren Balke's Antipepton dar, sondern er gewinnt nach einer vollkommen neuen Methode, die nicht mehr die mindeste Aehnlichkeit mit derjenigen von Kühne und Balke hat, zwei Substanzen, für deren Identität mit dem Antipepton Kühne's jeder Beweis fehlt, auf die er aber jetzt den Namen »Antipepton« überträgt.

Ich will voraussetzen, diese beiden Körper bildeten sich regelmässig bei der tryptischen Verdauung, sie würden meine Ansichten über das Antipepton so auch nicht im Mindesten beeinflussen. Denn nachdem ich durch quantitative Versuche[2]) gezeigt habe, dass durch das Trypsin das Eiweiss genau wie durch starke, siedende Schwefelsäure gespalten wird, und die von Kühne als Antipepton bezeichnete Substanz nichts weiter ist wie der Syrup, den man erhält, wenn man Eiweiss durch siedende, starke Schwefelsäure zersetzt, darauf die Schwefelsäure entfernt und Leucin und Tyrosin durch Krystallisation abscheidet, so charakterisiren sich die von Siegfried letzthin aus tryptischen Verdauungsgemengen isolirten Substanzen von selbst. Es sind Zwischenproducte, nicht aber, wie der Name »Antipepton« besagen würde, Endproducte der tryptischen Verdauung, und es ist für unsere Discussion ganz gleichgültig, dass Siegfried sich veranlasst gesehen hat, den Namen »Antipepton« jetzt auf diese Stoffe anzuwenden und damit die Bezeichnungsweise völlig umzukehren. Nun

[1]) Zeitschr. f. physiolog. Chem. 27, 335.

[2]) Die Endproducte der Trypsinverdauung, Habilitationsschrift. Strassburg 1899.

könnte man mir entgegnen, dass ich bisher nur für das »Drüsenpepton«, nämlich dasjenige »Antipepton«, das man durch Selbstverdauung des Pankreas erhält, diesen Nachweis geführt habe. Er lässt sich jedoch auch für das »Fibrinantipepton« ohne sonderliche Schwierigkeit erbringen. Setzt man nämlich gewaschenes, nicht coagulirtes Fibrin mit dem gleichen oder höheren Gewicht einer kräftig verdauenden, frischen, fein gehackten Pankreasdrüse zur Verdauung an, so ist häufig bereits nach 48 Stdn. die Biuretreaction bis auf Spuren verschwunden. Damit ist natürlich der Beweis erbracht, dass auch dem Fibrin, genau wie den Eiweisskörpern des Pankreas eine »Antigruppe« im Sinne Kühne's fehlt, dasselbe kann daher auch kein »Antipepton« liefern.

Aus dieser Darlegung ergiebt sich, dass die von Siegfried in seiner Arbeit vorgebrachten Gründe nicht genügen, um die in meinen früheren Publicationen ausgesprochenen Ansichten über das »Antipepton« zu beseitigen.

573. A. Eibner und Frz. Peltzer: Ueber neue stereomere sog. Schiff'sche Basen.

[Mittheilung aus dem organisch-chemischen Laboratorium der technischen Hochschule München.]

(Eingegangen am 22. November.)

Im Winter 1893 fand der Eine von uns durch Anwendung einer neuen Methode zur Darstellung der Anhydroverbindungen aus primären aromatischen Aminen und aliphatischen Aldehyden eine dem festen Aethylidenanilin von Fr. Eckstein[1]) isomere, krystallisirte Verbindung[2]), welche der von W. von Miller und J. Plöchl ausgesprochenen Ansicht, dass bei derartigen Anilverbindungen Stereomerie auftreten könne[3]), die experimentelle Stütze verlieh.

In Verfolgung dieses Fundes wurden Versuche angestellt, um weitere Paare von stereomeren Schiff'schen Basen der bezeichneten Klasse zu erhalten. Bei der ausserordentlichen Verschiedenheit der aliphatischen Aldehyde unter einander durfte man kaum erwarten, durch Anwendung eines Homologen des Acetaldehydes zum Ziele zu gelangen; konnte doch L. Sender[4]) schon bei Anwendung von Propionaldehyd keine stereomeren Basen erhalten. Es wurde daher der

[1]) Diese Berichte 25, 2029. [2]) Diese Berichte 27, 1293.
[3]) Diese Berichte 27, 1296. [4]) Diese Berichte 25, 2033.

Acetaldehyd beibehalten und als Base das *o*-Toluidin gewählt. Der diesbezügliche, noch im Winter 1893 unternommene Versuch zeigte bald, dass die Anwendung dieser Base die bisherigen Erscheinungen nicht unwesentlich änderte. Nach Zusatz der molekularen Menge Acetaldehyd zu einer wässrigen Lösung von *o*-Toluidin erhielt man ein Oel, dessen Krystallisationsfähigkeit weit geringer als diejenige des aus Anilin erhaltenen war. Das *o*-Toluidin verursacht also offenbar eine Verzögerung des Vorganges der Polymerisation der monomolekularen Anhydroverbindung. Es wurde daher durch Erwärmen der wässrigen Lösung der Base vor Zugabe des Aldehydes auf circa 60° eine Beschleunigung dieser Reaction zu erzielen versucht, eine Anordnung, die sich in der Folge zur raschen Darstellung der krystallisirten Schiff'schen Basen der erwähnten Art als geeignet erwies. Die Gewinnung von stereomeren Verbindungen aber war auf diesem Wege kaum zu erwarten, und es wurde zunächst nur die Darstellung eines krystallisirten Reactionsproductes angestrebt. Ein solches konnte nun in der That auf die erwähnte Weise in beträchtlicher Menge erhalten werden und stellte ein weisses, vollkommen luftbeständiges, aus kleinen Prismen und Tafeln vom Schmp. 116° bestehendes Pulver dar. Diese Verbindung erwies sich als secundäre Base.

Andere, nebenbei begonnene Arbeiten verhinderten damals die weitere Fortführung dieser Untersuchung. Im Sommersemester 1898 nahm der Eine von uns mit Hrn. stud. Frz. Peltzer dieselbe wieder auf, und wir sind nun in der Lage, über die Existenz eines zweiten Paares von stereomeren Verbindungen vom Typus der krystallisirten Aethylidenaniline berichten zu können.

1. Secundäres Aethyliden-*o*-Toluidin vom Schmp. 116°.

Wir fanden zunächst, dass das oben genannte Aethyliden-*o*-Toluidin vom Schmp. 116° nicht nur in der Wärme entsteht, sondern, wenn auch nach viel längerer Zeit als das feste Aethylidenanilin vom Schmp. 120°, sich bildet, wenn man wässrige Lösungen von *o*-Toluidin und Acetaldehyd bei gewöhnlicher Temperatur zusammenbringt.

Es entsteht hierbei nach circa 24 Stdn. als erstes krystallisirtes Product das später zu erwähnende, niedrig schmelzende Aethyliden-*o*-Toluidin. Lässt man circa 3 Wochen unter zeitweiligem Durchschütteln stehen, so verwandelt sich dieses fast vollständig in das bei 116° schmelzende Isomere. Will man rascher zu diesem gelangen, so schüttelt man die Mischung circa 48 Stdn. lang in der Maschine. Nach öfterem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol wird der Schmp. 116° erreicht.

Diese und die ihr isomere Verbindung zeigen in viel höherem Grade als die beiden Aethylidenaniline die Eigenschaft, mit rasch

verdunstenden Lösungsmitteln, wie Aether, Chloroform, Benzol, Toluol und Petroläther, übersättigte Lösungen zu bilden, aus welchem schön krystallisirende Producte nicht zu erhalten sind.

Die Base vom Schmp. 116° ist in den erwähnten Lösungsmitteln mit Ausnahme des Petroläthers leicht, in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur schwer, in der Hitze mässig leicht löslich. Zur Erzielung grösserer Krystalle eignen sich nur verdünnte alkoholische, oder alkoholisch-ätherische Lösungen. Man erhält auf diese Weise derbe Aggregate kurzer, dicker, lanzenspitzenähnlicher, glasglänzender Prismen, oder aus verdünnteren Lösungen grosse, mässig dicke Platten und Tafeln von nebenstehender Form, die nach einer gütigen Mittheilung des Hrn. Professors W. Muthmann eine Auslöschung von 32° zeigen.



Die Ausbeute an hochschmelzender Base beträgt circa 28 pCt. der Ausgangsmaterialien.

0.2953 g Sbst.: 0.8791 g CO_2, 0.2209 g H_2O. — 0.2533 g Sbst.: 0.7539 g CO_2, 0.1892 g H_2O. — 0.1845 g Sbst.: 17.5 ccm N (18°, 724 mm). — 0.2001 g Sbst.: 20.1 ccm N (25°, 715 mm).

$(C_9H_{11}N)_x$. Ber. C 81.20, H 8.27, N 10.52.
Gef. » 81.19, 81.18, » 8.31, 8.30, » 10.55, 10.50.

Molekulargewichtsbestimmung durch Messung der Siedepunktserhöhung in Benzollösung.

0.3301 g Sbst.: 24.8 g Benzol (Siedeconstante: 26.1). Mittel der Siedepunktserhöhung: 0.126.

$(C_9H_{11}N)_2$. Ber. M 266. Gef. M 275.

Die Verbindung ist demnach bimolekular.

Charakteristik des Aethyliden-o-toluidins vom Schmp. 116° und Nachweis seiner secundären Natur.

Der Eine von uns zeigte[1]), dass das Aethylidenanilin von Eckstein im Gegensatze zu den tertiären Schiff'schen Basen beständige Salze mit Mineralsäuren zu bilden vermag. Das Gleiche ist hier der Fall. Reibt man fein gepulverte Base vom Schmp. 116° mit Wasser zu einem Brei an, giebt tropfenweise concentrirte Salzsäure zu und rührt um, bis sich die Base gelöst hat, so fällt nach dem Filtriren beim Kratzen mit dem Glasstabe das salzsaure Salz als weisses, krystallinisches Pulver aus. Durch Absaugen und Waschen mit Aether wurde es rein erhalten. Im Vacuumexsiccator über Aetzkalk bleibt es unverändert.

0.2587 g Sbst.: 0.2184 g AgCl.

$C_{18}H_{22}N_2Cl_2$. Ber. Cl 20.94. Gef. Cl 20.88.

---

[1]) A. Eibner, diese Berichte 29, 2977.

Es liegt also das Salz einer zweisäurigen Base vor.

Die Herstellung des Nitrates erfolgte in ähnlicher Weise. Es ist in Wasser noch schwerer löslich als das salzsaure Salz und fällt in prächtigen, glasglänzenden Prismen vom Schmp. 155° aus.

0.1327 g Sbst.: 17.4 ccm N (20°, 724 mm).

$C_{18}H_{34}N_4O_6$. Ber. N 14.28. Gef. N 14.28.

Versuche zur Acetylirung der Base.

Es wurde mehrfach beobachtet, dass bei Behandlung Schiff'scher Basen vom Typus des Aethylidenanilins von Eckstein mit Essigsäureanhydrid Chinaldisirung, neben Spaltung des Moleküls unter Bildung von acetylirten Anilinen oder nicht krystallisirenden Producten, stattfand. Aehnliches war bei der vorliegenden Verbindung der Fall. Zweistündiges Kochen mit dem Anhydride führt zum Acetyl-*o*-toluidin vom Schmp. 110°. Ein gleiches Resultat lieferten die Methoden von Deninger[1]) und Pawlewsky[2]). Dagegen wurde durch zweitägiges Stehen der Base mit überschüssigem Essigsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur eine Flüssigkeit erhalten, die durch Schütteln mit Wasser eine hellgelbe, krümelige Masse abschied. Durch Waschen mit Wasser, Trocknen und Behandeln mit Petroläther wurde dieselbe hart, blättrig, rein weiss und besass den Schmp. 155°. Da sie beim Versuche des Umkrystallisirens stets verschmierte, wurde sie im beschriebenen Zustande analysirt.

0.1272 g Sbst.: 10 ccm N (26°, 720 mm).

$C_{22}H_{30}N_2O_2$. Ber. N 8.00. Gef. N 8.20.

Die Analyse deutet darauf hin, dass zwei Acetylgruppen in das Molekül der Base vom Schmp. 116° eingetreten sind, ist jedoch bei der fraglichen Reinheit des Productes nicht beweisend.

Dinitrosoproduct des Aethyliden-*o*-toluidins vom Schmp. 116°.

Die Einführung von Nitrosogruppen in secundäre Schiff'sche Basen wurde zum ersten Male in exacter Weise von dem Einen von uns durchgeführt und in diesen Berichten[3]) beschrieben. Diese Art der Darstellung, wobei sehr verdünnte salzsaure Lösungen der Basen unter Eiskühlung mit Nitrit versetzt werden, dürfte die unerwünschte Bildung von Nitronitrosoverbindungen, wie sie von Königs und Hoffmann[4]), dann von Möller[5]), ferner von Ferratini[6]) und neuerdings von Stoermer[7]) erhalten wurden, ausschliessen.

[1]) Diese Berichte 28, 1322.
[2]) Diese Berichte 29, 2977.
[3]) Diese Berichte 31, 661.
[4]) Diese Berichte 16, 730.
[5]) Ann. d. Chem. 242, 314.
[6]) Gazz. chim. 23 [2], 112, 122, 421.
[7]) Diese Berichte 31, 2523.

20 g Base in fein gepulvertem Zustande mit Wasser zu einem Brei angerieben, werden durch Zugabe von 2 Mol. Salzsäure (1:1) in Lösung gebracht, sodann in 2 L Eiswasser gegossen, mit noch 2 Mol. Salzsäure versetzt und dann langsam unter Umrühren 2 Mol. Nitrit zugegeben. Es fällt sofort ein gelblich-weisser Niederschlag aus, der, mit Wasser bis zur neutralen Reaction gewaschen, unter Volumveränderung gelb und hart wird, sodass er leicht vom Filter entfernt werden kann. Nach dem Trocknen auf Thontellern erhält man die Verbindung durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol in kleinen, derben, wetzsteinförmigen Krystallen von bernsteingelber Farbe und dem Schmp. 155°. Sie ist in allen gebräuchlichen, organischen Lösungsmitteln leicht löslich und giebt bei gewöhnlicher Temperatur die Liebermann'sche Reaction sehr exact.

0.1436 g Sbst.: 0.3501 g CO_2, 0.0803 g H_2O. — 0.2116 g Sbst.: 0.5168 g CO_2, 0.1184 g H_2O. — 0.1126 g Sbst.: 17.4 ccm N (17°, 726 mm). — 0.1531 g Sbst.: 23.7 ccm N (17°, 727 mm).

$C_{18}H_{20}N_4O_2$. Ber. C 66.66, H 6.17, N 17.28.
Gef. » 66.49, 66.62, » 6.21, 6.22, » 17.12, 17.22.

Dieses Nitrosoproduct enthält also zweimal die Gruppe NO.

Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure wird es, analog den Nitrosoproducten der beiden Aethylidenaniline, in Tetrahydro-*a*-tolachinaldin und *p*-Toluylendiamin gespalten. Die erhaltene, vom Zinn befreite, salzsaure Lösung der beiden Basen giebt mit Eisenchlorid ein grünes Indamin. Die Anwesenheit des *p*-Diamins wurde durch Violettfärbung der Lösung des gereinigten salzsauren Salzes mit Eisenchlorid, sowie durch die Bildung eines Lauth'schen Violets nachgewiesen.

Benzoylproduct.

Nach der Methode von Schotten-Baumann wurde ein in Aether unlösliches, in kochendem Benzol und Alkohol sehr schwer lösliches Product vom Schmp. 230° erhalten. Es bildet ein weisses, aus sehr kleinen, atlasglänzenden Blättchen bestehendes Pulver.

0.1238 g Sbst.: 0.3676 g CO_2, 0.0764 g H_2O. — 0.2120 g Sbst.: 0.6297 g CO_2, 0.1234 g H_2O. — 0.0832 g Sbst.: 6 ccm N (25°, 716 mm). — 0.1133 g Sbst.: 8.2 ccm N (28°, 716 mm).

$C_{25}H_{26}N_2O$. Ber. C 81.08, H 7.03, N 7.57.
Gef. » 80.98, 81.01, » 6.85, 6.83, » 7.58, 7.55.

Die Analysen beweisen, dass der Körper vom Schmp. 230° ein Monobenzoylproduct ist. Da, wie oben gezeigt, in das Molekül des Aethyliden-*a*-toluidins vom Schmp. 116° zwei Nitrosogruppen einzutreten vermögen, so war es uns von Interesse, zu ermitteln, ob sich das Monobenzoylproduct nitrosiren lassen würde. Dies ist in der That der Fall.

Löst man das Benzoylproduct in viel Alkohol in der Hitze und setzt nach dem Erkalten Salzsäure zu, so kann man mit Wasser weitgehend verdünnen, ohne dass Trübung eintritt. Setzt man zu dieser Lösung Nitrit, so scheidet sich bald ein flockiger, gelber Niederschlag ab. Er bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, hellgelbe, verfilzte Nadeln vom Schmp. 190° und zeigte die Liebermann'sche Reaction in der Kälte sehr schön.

0.1372 g Sbst.: 0.3779 g CO_2, 0.0775 g H_2O. — 0.2127 g Sbst: 0.5858 g CO_2, 0.1204 g H_2O. — 0.1008 g Sbst.: 10.1 ccm N (29°, 722 mm). — 0.1412 g Sbst: 14 ccm N (22°, 728 mm).

$C_{35}H_{33}N_3O_2$. Ber. C 75.18, H 6.26, N 10.52.
Gef. » 75.09, 75.05, » 6.27, 6.29, » 10.62, 10.62.

Es hätte sich also ein Nitrosoderivat des Benzoylproductes der secundären Base gebildet.

Das Aethyliden-*o*-toluidin vom Schmp. 116° kann, ohne stärkere Zersetzung zu erleiden, destillirt werden, verhält sich also hierin wie das Aethylidenanilin von Eckstein vom Schmp. 126°. Es lässt sich wie dieses durch Natrium und Amylalkohol nicht reduciren.

2. Secundäres, krystallisirtes Aethyliden-*o*-Toluidin vom Schmp. 90—92°.

Während durch Zusammenbringen wässriger Lösungen von Anilin und Acetaldehyd schon nach ca. 24 Stunden sich ein Gemisch von ca. 2 Theilen hoch schmelzenden und 1 Theil niedrig schmelzenden Aethylidenanilins gebildet hat, erhält man unter den gleichen Versuchsbedingungen bei Anwendung von *o*-Toluidin und Acetaldehyd in derselben Zeit fast ausschliesslich nur das niedrig schmelzende Aethyliden-*o*-Toluidin. Dieses ist also weniger leicht umwandelbar als das labile Aethylidenanilin vom Schmp. 85°. Es geht aber, wie oben erwähnt, durch mehrwöchentliches Stehen in der wässrigen Flüssigkeit von selbst in die hochschmelzende Verbindung über. Löst man das auf die angedeutete Weise nach 24 Stunden erhaltene Oel nach dem Abgiessen des Wassers in möglichst wenig warmem Alkohol, so erhält man nach wenigen Minuten ein kleinkrystallinisches, schneeweisses, zwischen 85° und 93° schmelzendes Rohproduct. Die Reinigung desselben erfolgt durch fractionirte Krystallisation aus möglichst wenig heissem Alkohol von 96 pCt.

Da die reine, niedrig schmelzende Base in diesem Mittel auffallender Weise merklich schwerer löslich ist, als die hoch schmelzende, so bleiben die aus Letzterer bestehenden geringen Verunreinigungen in den Mutterlaugen zurück. Die niedrig schmelzende Verbindung fällt bei richtig geleiteter Operation in wenigen Minuten in Form von

kugeligen Aggregaten aus. Die erste Krystallisation schmilzt gewöhnlich bei 93° unter Hinterlassung eines Kernes von hoch schmelzendem Aethyliden-*o*-Toluidin. Nach 5-maligem Umkrystallisiren schmilzt die Base constant zwischen 90—92° zu einer klaren Flüssigkeit.

Das Aethyliden-*o*-Toluidin vom Schmp. 90—92° krystallisirt in selbst bei stärkster Vergrösserung, nur sehr klein erscheinenden, dünnen, kurzen Nädelchen oder rhombenförmigen Gebilden, die selten vereinzelt, meist zu Drusen oder Kugeln verwachsen erscheinen und wegen ihrer Kleinheit eine genauere krystallographische Untersuchung nicht ermöglichten.

Diese niedrig schmelzende Base ist, wie schon erwähnt, in Alkohol und auch in Aether in der Kälte merklich schwerer löslich als die hoch schmelzende. Sie theilt ferner die Eigenschaft des labilen Aethylidenanilins, aus Lösungen in Benzol, Aether, Chloroform in Syrupform zurückzubleiben und sodann erst durch Anreiben mit Alkohol wieder zu krystallisiren und ist auch sonst in Bezug auf die physikalischen Eigenschaften diesem Aethylidenanilin sehr ähnlich. Das trockne Pulver wird u. A. wie bei diesem durch Reiben elektrisch.

Zur Analyse diente ein fünfmal aus Alkohol umkrystallisirtes Product.

0.2435 g Sbst.: 0.7253 g CO_2, 0.1822 g H_2O. — 0.2533 g Sbst.: 0.7543 g CO_2, 0.1889 g H_2O. — 0.1063 g Sbst.: 10.6 ccm N (20°, 728 mm). — 0.2327 g Sbst.: 22.8 ccm N (20°, 712 mm).

$(C_9H_{11}N)_2$. Ber. C 81.20, H 8.27, N 10.52.
Gef. » 81.24, 81.22, » 8.31, 8.29, » 10.97, 10.63.

Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode.

0.3451 g Sbst. in 24.8 g Benzol; Mittel der Schmelzpunkterhöhung 0.138.

$(C_9H_{11}N)_2$. Ber. M 266. Gef. M 263.1.

Die Base vom Schmp. 90—92° ist also ein Isomeres der Base vom Schmp. 116°.

Charakteristik der Base vom Schmp. 90—92°.

Die Base ist in verdünnter, wie auch in concentrirter Salzsäure sehr leicht löslich; es konnte daher ein krystallisirtes, salzsaures Salz eben so wenig erhalten werden wie beim Aethylidenanilin vom Schmp. 85°. Leicht erhält man dagegen mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.2 das in Wasser schwerer lösliche Nitrat als weisses, aus sehr kleinen Prismen bestehendes Pulver.

0.1227 g Sbst.: 16.2 ccm N (20°, 718 mm).

$C_{18}H_{24}N_4O_6$. Ber. N 14.28. Gef. N 14.31.

Die Versuche zur Acetylirung der Base führten zu keinem krystallisirten Körper, dagegen gelang die

Benzoylirung.

Nach der Methode von Schotten-Baumann wurden zwei Producte erhalten: Das Benzoylproduct der Base vom Schmp. 116°, welches bei 230° schmilzt, in geringer Ausbeute, dann als Hauptproduct ein im Filtrate von Ersterem befindlicher, leichter löslicher Körper, der aus Alkohol in feinen Nadeln vom Schmp. 179° krystallisirt. Diese letztere Verbindung ergab folgende Zahlen:

0.1563 g Sbst.: 0.4636 g CO_2, 0.0957 g H_2O. — 0.2212 g Sbst.: 0.6586 g CO_2, 0.1357 g H_2O. — 0.1870 g Sbst.: 13.4 ccm N (24°, 728 mm).

$C_{25}H_{26}N_2O$. Ber. C 81.08, H 7.03, N 7.57.
Gef. » 80.89, 81.21, » 6.81, 6.82, » 7.66.

Dieses Benzoylderivat ist also isomer mit dem oben erwähnten vom Schmp. 230°.

Es war also bei der Benzoylirung ein Theil der niedrig schmelzenden in die hoch schmelzende Base übergegangen, Verhältnisse, welche denen bei der Benzoylirung des niedrig schmelzenden Aethylidenanilins beobachteten analog sind.

Das Benzoylproduct vom Schmp. 179° lässt sich nitrosiren.

Dinitrosoproduct des Aethyliden-o-Toluidins vom Schmp. 90—92°.

Zur Darstellung desselben, welche nach der bei Base 116° angegebenen Vorschrift geschieht, muss rasch operirt werden, da der entstehende Körper im rohen Zustande unbeständiger zu sein scheint, als das Nitrosoproduct der hoch schmelzenden Base. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol erhält man die Verbindung in derben, rein gelben, kugeligen, aus Nadeln bestehenden Aggregaten vom Schmp. 130°. Dieses Nitrosoproduct ist in Alkohol schwerer löslich als das der hoch schmelzenden Base und zeigt die Liebermann'sche Reaction bei gewöhnlicher Temperatur sehr schön.

0.1354 g Sbst.: 0.3305 g CO_2, 0.0765 g H_2O. — 0.2242 g Sbst.: 0.5464 g CO_2, 0.1248 g H_2O. — 0.1716 g Sbst.: 28.4 ccm N (25°, 712 mm).

$C_{15}H_{20}N_4O_2$. Ber. C 66.66, H 6.17, N 17.28.
Gef. » 66.57, 66.47, » 6.24, 6.19, » 17.29.

Bei der Reduction des Dinitrosoproductes der labilen Base erhielten wir, wie erwartet, ebenfalls *p*-Phenylendiamin neben Tetrahydro-*o*-Toluchinaldin, wie bei derjenigen des Nitrosoderivates der stabilen Base.

Das Aethyliden-o-Toluidin vom Schmp. 92° wird, wie das labile Aethylidenanilin vom Schmp. 85°, beim Destilliren zersetzt unter Bildung von *o*-Toluchinaldin. Das aus demselben dargestellte Derivat krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln vom Schmp. 166°.

0.2521 g Sbst.: 0.6568 g CO_2, 0.0964 g H_2O. — 0.1291 g Sbst.: 20.4 ccm N (25°, 718 mm).

$C_{17}H_{14}N_4O_4$. Ber. C 60.35, H 4.14, N 16.56.
Gef. » 60.20, » 4.25, » 16.67.

Aus dem Destillate der labilen Base krystallisirte nach mehreren Wochen eine kleine Menge derber Prismen vom Schmp. 116°; die niedrig schmelzende Base war demnach beim Destilliren zum geringen Theil in die hoch schmelzende übergegangen.

Bei der Behandlung mit Amylalkohol und Natrium bleibt die Base vom Schmp. 92° ebenso wie das niedrig schmelzende Aethylidenanilin vollkommen unverändert.

Umwandlung der niedrig schmelzenden in die hoch schmelzende Base.

Wenn beide Verbindungen im Verhältniss der Stereomerie zu einander standen, so müsste sich Erstere in die Letztere verwandeln lassen. Die Uebergänge bei der Benzoylirung und beim Destilliren sind bereits erwähnt. Weitere Umwandlungen vollziehen sich:

1. Beim 4-ständigen Erhitzen im Rohr auf 120—125°.

Aus dem dunklen, nach Chinaldinbase riechenden Oele wurden durch Zugabe von etwas Alkohol nach 3 Tagen schön ausgebildete Krystalle der Base vom Schmp. 116° in geringer Menge erhalten.

2. Durch Behandlung der ätherischen Lösung der Base mit Jod in der Wärme.

Diese zur Umwandlung von stereomeren Verbindungen vielfach verwendete Methode[1]) lieferte die besten Resultate. Eine ätherische Lösung der Base wurde mit einem Körnchen Jod 2 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt und dann 24 Stdn. stehen gelassen. Nach Entfernung des Jodes durch einige Tropfen Aetzkali und Verdunsten des Aethers wurden durch Anrühren der Masse mit Alkohol derbe Krystalle erhalten, deren Schmelzpunkt nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 116° lag.

Durch mehrstündiges Erhitzen mit Wasser bleibt die Base vom Schmp. 92° im Gegensatze zum niedrig schmelzenden Aethylidenanilin unverändert. Auch 4-tägiges Kochen mit Alkohol verändert sie nur zum geringsten Theil in die hoch schmelzende Verbindung. Daraus ergiebt sich eine gewisse Beständigkeit gegenüber neutralen Mitteln zur Umwandlung. Gegen saure Agentien ist die Base dagegen empfindlicher als das Anilinderivat.

Es gelang nicht, durch Behandlung der trocknen, ätherischen Lösung mit Salzsäuregas, die hoch schmelzende Verbindung zu er-

[1]) H. Klinger, diese Berichte 10, 1877; K. Anschütz, ebenda 12, 2283; E. Baumann und E. Fromm, ebenda 24, 1419.

halten. Die ganze Menge der Base war in das Chinaldinderivat übergegangen.

Bei der Condensation von *o*-Toluidin mit Acetaldehyd in essigsaurer und salzsaurer Lösung konnte nur das hoch schmelzende Isomere erhalten werden.

Die beschriebenen beiden Aethyliden-*o*-Toluidine dürfen auf Grund ihrer Reactionen als stereomere Verbindungen angesehen werden und sind, wie schon hervorgehoben, Analoga der beiden krystallisirten Aethylidenaniline. Die bei ihrer Bildung beobachteten Vorgänge lassen mehr als früher hoffen, dass noch weitere Paare solcher stereomerer Basen gefunden werden können. Versuche zu diesem Zwecke sollen unternommen werden.

Das Studium dieser stereomeren Verbindungen und besonders die Eigenschaften ihrer Nitrosoproducte brachten den Einen von uns zu der Anschauung, dass die Stereomerie dieser Körperklasse nicht auf dem Vorhandensein einer Kohlenstickstoff-Doppelbindung beruhen dürfte. Die betreffenden experimentellen Untersuchungen sind in Gemeinschaft mit Hrn. stud. G. von Balicki ausgeführt und werden in nicht allzu ferner Zeit an dieser Stelle veröffentlicht werden.

Berichtigungen.

Jahrgang 33, Heft 15, S. 2806, Z. 18 v. o. lies: »159°« statt »192°«.
» 33, » 16, » 2969, » 20 v. o. lies: »70« statt »7«.
» 33, » 16, » 2970, » 11 v. o. ist einzuschalten: »welche bei 208° schmelzen«.

Buchdruckerei A. W. Schade, Berlin N, Schulzendorferstr. 26.

Sitzung vom 10. December 1900.

Vorsitzender: Hr. C. Liebermann, Vice-Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende weist darauf hin, dass im Laboratorium eine Ausstellung von Apparaten und Geräthschaften, welche dem Hofmannhause gewidmet sind, veranstaltet ist[1]), und spricht den Spendern nochmals den Dank der Gesellschaft aus.

Als ausserordentliche Mitglieder sind aufgenommen die HHrn.:

Anselmino, Dr. O., Greifswald;
Folin, Dr. O., Waverley;
Majema, K., Tokio;
Fourneau, Dr. E., Jüngermann, E., Riiber, C. N., Dechend, F. v., } Berlin;
Krübel, Dr. D., Freiburg;
Neumann, Dr. R., Basel;
Huender, A., Buechner, E. H., } Amsterdam;
Aren, A. H. W., Wormeveer;
Tiebackx, F. W., Belzer, A. H. J., } Amsterdam;
Merck, Dr. C. E., Darmstadt;
Beckström, R., Molle, B., } Berlin.

Als ausserordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen:

Frl. Goldberg, Dr. Irma, Chem. Inst., Hr. Stempa, Carlo, Boul. des Philosophes 8, » Becker, Hans, Chem. Inst., » Denk, Anton, rue Thalberg 14, » Wenzel, Fritz, av. du Mail 26, } Genf (durch C. Graebe und F. Kehrmann):

[1]) Vgl. das Verzeichniss im »Sonderhefte«. S. CV dieses Jahrgangs der »Berichte«.

Hr. Turretini, William, rue de l'Hôtel de ville 8,
» Maznicoff, R., Chem. Inst.,
» Dengin, Anatol, rue de l'Ecole de chimie 2,
» Levinsohn, S., chem. des grands philosophes 6,
» Mühlhäuser, Benno, rue du Conseil général 16,
» Gohlen, Otto, rue du port Franc 4,
» Consommo, Fortunato, Chem. Inst.,
» Gnehm, Robert, » »
» Grether, Ernst, » »
» Rostoozeff, Serge, » »
» Wenner, Paul, » »
} Genf (durch C. Graebe und F. Kehrmann);
» Vesely, Victor, Weinberge-Prag 91 (durch C. Graebe und F. Kehrmann);
» Reich, Fritz, Berlin SW., Ritterstr. 90 (durch P. Jacobson und F. Sachs);
» Goldmann, Zdzistav, Charlottenburg, Wielandstr. 4 (durch R. Albert und E. Buchner);
» Case, W. A.,
» Parker, F. L., jr.,
» Douglas, J. M.,
} Baltimore, Johns Hopkins Univ. (durch I. Remsen u. E. Renouf);
» Patterson, Prof. Austin, M., Danville, Kent., Centre Coll. (durch I. Remsen und E. Renouf);
» Slimmer, M. D., Berlin N., Chausseestr. 24a (durch F. Ephraim und F. Sachs);
» Waegner, Anton, Wien, Techn. Hochschule (durch R. Clauser und R. Reik);
» Lewis, Edward W., London, Exhibition Road, Centr. Techn. Coll. (durch R. F. Armstrong und F. Sachs);
» Stiassny, Dr. Eduard, Herausgeber der Oest. Chem. Ztg., Wien I, Pestalozzigasse 6 (durch J. Pollak und R. Wegscheider);
» Günther, Fritz,
» Stein, R.,
» Steinmetz, H.,
» Mothwurf, Arthur,
» Vogel, Wilhelm,
» Withe, Claus,
» Koenigs, Ernst,
} München, Arcisstr. 1 (durch J. Thiele und W. Koenigs);
» Brandeis, Richard, Techn. Director des österr. Vereins für chem. u. metallurg. Prod., Aussig a. Elbe
(durch W. Gintl u. P. Jacobson);

Hr. Czapek, Dr. Friedrich, Prof. d. Botanik, Techn. Hochschule, Prag } (durch W. Gintl u. P. Jacobson);
» Kreidl, Alois, Husgasse, Prag
» Claasz, M., Paulstr. 16,
» Prandl, M., Augustenstr. 51,
» Nüssle, H., Schröderstr. 24,
» Buck, Hans, Fr. Franzstr. 45,
» Mayer, K., h. d. Rathhause 6,
» Ritterhaus, R., Reiferweg 6,
» Telle, H., Gr. Mönchenstr. 10,
» Corell, L., Pümperstr. 21,
» Friedrich, F., Warnow-Ufer 8,
» Schäffer, M., Friedrichstr. 26,
» Erdmann, G., Langestr. 14,
» Bindewald, H., h. d. Rathhause 4,
» Donath, P., Friedrichstr. 3,
» Hildebrandt, F., Neu-Bramowstr. 6,
» Linke, L., Fischbank 20,
» Mottek, L., Strand 63,
» Schüler, A., Burgwall 40,
» Splittgerber, G., b. d. Marienkirche 4a,
» Hall, G., Wokreuterstr. 14,
» Wagner, J., Friedrichstr. 4,
Rostock (durch A. Michaelis und R. Stoermer);
» Mackermann, Ernst, Heidelberg, Gaisbergstr. 18 (durch Th. Curtius und A. Klages);
» Schoeller, Walter, Falkertstr. 74,
» Schmidt, Oskar, Hegelstr. 32,
» Stroebel, Max, Dobelstr. 4,
» Weinstock, Peter, Seestr. 39,
Stuttgart (durch J. Schmidt und E. Seel);
» Herzog, Dr. Oliver, Wien IX, Währingerstr. 10 (durch J. Herzig und R. Wegscheider);
» Seligmann, Richard, Zürich IV., Bolleystr. 1 (durch F. Feist und E. Bamberger);
» Meyer, Geh. Hofrath Prof. Dr. Ernst von, Dresden, Techn. Hochschule (durch J. Volhard u. R. Möhlau);
» Müller, Dr. Erich, Priv.-Doc., Dresden-Strehlen, Wasastrasse 15 (durch F. Foerster und W. Hempel);
» Vignolo-Lutati, Dr. Ferd., Turin, Via San Dalmazzo 17 (durch M. Fileti und G. Ponzio);
» Long, Prof. Dr. John, H., Chicago 2421, Dearbornstr. (durch H. Landolt und K. Seubert).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

940. Société française de physique. Recueil de données numériques publié par —. Optique par H. Dufet; 3me fascicule. Pouvoirs rotatoires. Couleurs d'interférence. Supplément. Paris 1900.

875a. Moissan, Henri. Nachträge zu: Der elektrische Ofen. Autorisirte deutsche Ausgabe von Th. Zettel. Berlin 1900.

Der Vorsitzende: C. Liebermann. Der Schriftführer: A. Pinner.

Mittheilungen.

574. A. Rümpler: Vorläufige Mittheilung über eine Methode zur Erzielung von Krystallen aus schwerkrystallisirenden Stoffen.

(Eingegangen am 23. November.)

Es handelt sich hier um solche Körper, welche in Wasser löslich, aber in Alkohol nicht löslich sind. Ich löse dieselben in Wasser und setze zur Lösung so viel Alkohol hinzu, dass eine Trübung entsteht. Diese Trübung wird abfiltrirt oder durch Zusatz einiger Tropfen Wasser zum Verschwinden gebracht. Die klare Lösung stellt man nun in einen Exsiccator, der, anstatt mit Schwefelsäure, mit gebranntem Kalk beschickt ist. Da der gebrannte Kalk der Lösung nur das in derselben enthaltene Wasser entzieht, wird Letztere immer reicher an Alkohol und in dem Maasse, wie dies geschieht, muss sich der gelöste Körper ausscheiden; wegen der Langsamkeit des Processes findet die Ausscheidung in krystallinischer Form statt, sobald der betreffende Körper überhaupt krystallisationsfähig ist.

Ich wendete diese Methode auf nachstehende Stoffe an:

1. Leimpepton. Dasselbe war durch Erhitzen einer Gelatinelösung im Dampftopfe bei 4 Atm. Druck dargestellt. Die Peptonisation wurde als beendigt betrachtet, sobald ein Tropfen der Lösung mit einer gesättigten Lösung von Ammoniumsulfat keine häutigen Ausscheidungen gab, d. h. also, sobald aller Leim verschwunden war, der bekanntlich durch Sulfate aus seinen Lösungen ausgefällt wird.

Die so erhaltene Peptonlösung wurde, wie oben beschrieben, mit Alkohol versetzt und ergab nach Monate langem Stehen über Kalk

eine Masse, die unter der Lupe deutlich krystallinisch erschien; die Krystalle hatten etwa die Grösse und Form der Zuckerkrystalle in mittelfeiner Raffinade. Eine Auflösung derselben in Wasser zeigte sehr schön die Biuretreaction, während die von Alkohol befreite Mutterlauge diese Reaction nicht gab, sich also als frei von Peptonen erwies.

Um grössere Krystalle zu erzielen löste ich die Masse wieder in Wasser, dieses Mal aber in einer bedeutend grösseren Menge, und behandelte die Lösung wie oben. In einigen Monaten hoffe ich über diese neue Krystallisation berichten zu können.

2. Eiweisspepton von E. Merck in Darmstadt. Die Analyse dieses Peptons ergab 7.59 pCt. Wasser, 10.76 pCt. Asche, 11.63 pCt. Gesammtstickstoff. Ein Theil des Peptons war in 80 procentigem Weingeist löslich; im Rückstande blieben 6.39 pCt. Stickstoff (auf die ursprüngliche Substanz berechnet). Dieser Rückstand bestand aber nur zum Theil aus Pepton; beim Auflösen in einer abgemessenen Menge Wasser und Sättigen der Lösung mit einer diesem Wasser entsprechenden Menge Zinksulfat schied sich ein Theil der Substanz in Flocken aus (Propepton), die mit gesättigter Zinksulfatlösung ausgewaschen wurden und alsdann 5.23 pCt. (der Gesammtsubstanz) Stickstoff ergaben. Das in der weingeistigen Lösung enthaltende Pepton wurde nach Vertreibung des Alkohols mit Almén'scher Gerbsäurelösung gefällt; der Stickstoffgehalt des Niederschlages betrug 1.18 pCt. der Substanz. Demnach enthielt das Pepton 7.59 pCt. Wasser, 10.76 pCt. Asche, 32.68 pCt. Propepton[1]), 14.63 pCt. Pepton[1]), 34.34 pCt. sonstige organische Substanz mit im Ganzen 4.96 pCt. Stickstoff.

Nach oben beschriebener Methode erhielt ich anfangs ebenfalls eine krystallinische Masse, nach mehrmaligem Umkrystallisiren aber wirkliche Krystalle, die mehrere Millimeter Durchmesser hatten und die Biuretreaction zeigten. Leider verunglückte mir eine nochmalige Krystallisation in Folge Zerspringens des Glases. Ein neuer Versuch, den ich jetzt begonnen habe, wurde insofern abgeändert, als das Rohpepton zunächst mit 80procentigem Weingeist ausgewaschen und die weingeistige Lösung für sich zur Krystallisation hingestellt wurde. Den ausgewaschenen Rückstand behandelte ich wie oben beschrieben.

3. Arabinsäure aus Gummi arabicum. Angeblich echtes Senegal-Gummi (rechts drehend)[2]) wurde in Wasser gelöst. Die Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert und mit Alkohol ausgefällt. Der Niederschlag wurde durch wiederholtes Auflösen in Wasser und Fällen mit Alkohol

[1]) Stickstoff mit 6.25 multiplicirt.

[2]) 9.8111 g Gummi, zu 100 g gelöst, zeigten im Saccharimeter im 200 mm-Rohr eine Rechtsdrehung von 12.3°.

gereinigt und dann wie oben beschrieben behandelt. Nach längerem Stehen ergab die Arabinsäurelösung eine krystallinische Masse, welche unter der Lupe als ein Conglomerat von spiessigen Krystallen erschien. Durch Umkrystallisiren aus verdünnterer Lösung hoffe ich grössere Krystalle zu erzielen.

Ich behalte mir die Anwendung der beschriebenen Methode zur Erforschung der Peptone und ihrer Verbindungen, sowie der Arabinsäure (speciell auch des Rübengummis) vor, stelle sie aber für alle anderen Stoffe zur freien Verfügung.

575. E. Roth: Ueber o-Nitrophenyl-α-Picolylalkin und einige seiner Derivate, sowie über Phenyl-α-Picolylalkin.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 3. December.)

Auf Veranlassung von Hrn. Geh.-Rath Ladenburg unternahm ich es, o-Nitrobenzaldehyd auf α-Picolin einwirken zu lassen. Das α-Picolin wurde aus dem käuflichen Präparat durch fractionirte Destillation gewonnen und zeigte den Sdp. 128—132°. Der o-Nitrobenzaldehyd wurde mir von den Höchster Farbwerken zur Verfügung gestellt, denen ich dafür auch an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche. Der Aldehyd schmolz bei 43°, nach mehrmaligem Umkrystallisiren bei 44.5°.

Die Einwirkung von α-Picolin und o-Nitrobenzaldehyd verläuft am besten unter folgenden Reactionsbedingungen. 6 g α-Picolin wurden mit 6 g o-Nitrobenzaldehyd und 3 g Wasser im zugeschmolzenen Rohr 7—8 Stunden auf 137—140° erhitzt. Der Röhreninhalt wurde dann mit Wasser und Salzsäure versetzt, wodurch der nicht verbrauchte Aldehyd sich in der Form eines röthlichen Pulvers absetzte, das abfiltrirt werden konnte. Das Filtrat wurde noch zwei Mal mit Aether ausgeschüttelt, behufs Entfernung der letzten Reste des Aldehyds. Dann wurde die Lösung mit Natronlauge übersättigt und 2—3 Tage stehen gelassen. Es hatte sich dann ein fester, weisser Körper abgeschieden, der abgesaugt und mit heissem Wasser gewaschen wurde. Derselbe wurde in heissem Alkohol gelöst, die Lösung mit Wasser versetzt und die Krystallisation abgewartet.

Die in dieser Weise hergestellten, kleinen, schneeweissen Krystalle zeigen nach dem Trocknen im Exsiccator oder im Dampftrockenschrank den Schmp. 137—138°. Der so erhaltene Körper ist das

o-Nitrophenyl-α-Picolylalkin,
$NO_2.C_6H_4.CH(OH).CH_2.C_5H_4N$.

Ber. C 64.00, H 4.92, N 11.48.
Gef. » 64.06, 64.09, 63.91, » 5.60, 5.46, 5.23, » 11.60.

Die Base ist in kaltem wie in warmem Wasser so gut wie unlöslich, in kaltem Alkohol schwer, in heissem sehr leicht löslich. Leicht löslich ist sie ferner in kochendem Benzol und Aceton. Mit Wasserdämpfen ist sie nicht flüchtig. Ich möchte auch hier darauf hinweisen, dass diese Base der erste Aldolkörper ist mit zwei aromatischen Kernen.

Versuche, aus diesem Alkin das Alkidin darzustellen durch Erhitzen der Componenten ohne Wasserzusatz aber mit Chlorzink, schlugen fehl; es entstand stets der Aldolkörper.

Die Ausbeute bei dieser Condensation beträgt ca. 37 pCt. der Theorie.

Ein Versuch, den analogen Ketokörper durch Oxydation mit Kaliumpermanganat aus dem Aldol zu erhalten, misslang.

Zur Charakteristik des Alkins wurden folgende Verbindungen dargestellt:

Das Golddoppelsalz, $C_{13}H_{12}N_2O_3.HCl.AuCl_3$, krystallisirt in Prismen, die bei 155° schmelzen.

Ber. Au 33.77. Gef. Au 33.72.

Das Platindoppelsalz, $2C_{13}H_{12}N_2O_3.2HCl.PtCl_4$, schmilzt bei 212°.

Ber. Pt 21.63. Gef. Pt 21.80.

Das Ferrocyandoppelsalz, $(C_{13}H_{12}N_2O_3)_4.H_4Fe(CN)_6$, ist ein hellgrünes Salz, das bei 148° unter Zersetzung schmilzt.

Ber. Fe 4.69. Gef. Fe 4.89.

Auch ein Rhodanat und Pikrat (Schmp. 161°) sowie ein Doppelsalz mit Bleiacetat wurden dargestellt.

Durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure und Eisessig auf die Base wurde das Acetat, $NO_2.C_6H_4.CH(O.C_2H_3O).CH_2.C_5H_4N$, erhalten, welches nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol einen festen, weissen Körper darstellte, der bei 82° schmolz.

Ber. C 63.38, H 4.99.
Gef. » 63.00, 63.18, » 5.17, 5.20.

Durch Reduction der Nitrogruppe meines Alkins musste ich zu einem analogen Amidoalkin gelangen. Diese Reduction gelang nach folgender Methode: 10 g Alkin wurden in verdünnter Salzsäure gelöst und mit 40 g Eisen oder Zink in kleinen Portionen versetzt, während gleichzeitig allmählich concentrirte Salzsäure unter häufigem Schütteln zugefügt wurde. Nachdem sich die gesammte Metallmenge gelöst hatte, wurde soviel Wasser hinzugegeben, bis etwa auskrystallisirende Me-

talldoppelsalze der Base gelöst sind. Die saure Lösung wurde mit Natronlauge versetzt, wodurch die Base und das Metall ausfielen. Der Niederschlag wurde mit einer Mischung von gleichen Theilen Alkohol und Aether am Rückflusskühler extrahirt, die Lösung abgegossen und der Aether verdampft. Aus der alkoholischen Lösung scheiden sich (besonders nach dem Reiben der Gefässwandungen mit einem Glasstab) nach einiger Zeit Krystalle ab, die durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt wurden.

Das

o-Amidophenyl-α-Picolylalkin,

$NH_2.C_6H_4.CH(OH).CH_2.C_5H_4N$,

schmilzt bei 97—98°, ist in kaltem Wasser unlöslich, etwas löslich in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. An der Luft wird die in reinem Zustande schneeweisse Masse dunkelroth.

Ber. C 72.89, H 6.50.
Gef. » 73.02, » 6.86.

Ein Pikrat, $C_{13}H_{14}N_2O.C_6H_2(NO_2)_3OH.H_2O$, ein Platindoppelsalz und das Ferrocyanat wurden dargestellt.

Ein Versuch, die Amidobase nach der Ladenburg'schen Methode durch Natrium und Alkohol in das entsprechende Pipecolylalkin überzuführen, blieb ohne Erfolg.

In analoger Weise, wie beim *o*-Nitrophenyl-α-Picolylalkin, versuchte ich nun Benzaldehyd mit α-Picolin ohne Wasseraustritt zu condensiren. Baurath[1]) hatte aus α-Picolin und Benzaldehyd bei Gegenwart von Chlorzink durch Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre auf 220° das α-Stilbazol unter Wasseraustritt erhalten. Das um Wasser reichere

Phenyl-α-Picolyl-Alkin, $C_6H_5.CH(OH).CH_2.C_5H_4N$,

erhielt ich nach folgender Methode: 6 g Benzaldehyd, 4 g α-Picolin und 3 g Wasser wurden im zugeschmolzenen Rohr 10 Stunden lang auf 135° erhitzt. Der Inhalt der Röhre wurde stark salzsauer gemacht, und der unverändert gebliebene Benzaldehyd durch Ausschütteln mit Aether entfernt. Die salzsaure Lösung wurde darauf mit verdünnter Natronlauge versetzt, wodurch sich ein hellrothes Oel abscheidet, welches nach 24—30 Stunden fest wird, wenn man darauf geachtet hat, dass kein grösserer Ueberschuss von Natronlauge zugesetzt wurde und mit Wasser stark verdünnt war. Es bilden sich röthliche Klümpchen, die abgesaugt und in heissem Alkohol gelöst werden. Beim Erkalten des Alkohols setzen sich die Verunreinigungen ab, von denen man abgiesst, und aus der alkoholischen Lösung

[1]) Diese Berichte 20, 2719; 21, 818.

scheidet sich beim Verdünnen mit Wasser die Base in weissen Blättchen aus, die nach dem Umkrystallisiren bei 96—97° schmelzen.

Ber. C 78.45, H 6.54, N 7.03.
Gef. » 78.66, » 6.91, » 6.81.

Das Phenyl-α-Picolylalkin ist in Wasser unlöslich, in Aether, Chloroform und heissem Ligroïn leicht löslich.

Das Platindoppelsalz, $2C_6H_5.CH(OH).CH_2.C_5H_4N.2HCl.PtCl_4.3H_2O$, ist goldgelb und schmilzt bei 104°.

Ber. C 36.08, H 3.94.
Gef. » 36.02, » 4.21.

Das Golddoppelsalz (Schmp. 131—132°), das Quecksilberdoppelsalz (Schmp. 162°) und das Ferrocyanat wurden ebenfalls dargestellt.

576. S. Samelson: Ueber Azoverbindungen aus *m*-Toluidin.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 3. December.)

Mit Hülfe des Dimethyl-*m*-toluidins, das bisher zur Darstellung von Azokörpern noch nicht benutzt worden ist, wurden die im Folgenden beschriebenen Farbstoffe dargestellt. Das dazu nöthige Dimethyl-*m*-toluidin wurde aus *m*-Toluidin und Jodmethyl nach der Methode von Monnet, Reverdin und Nölting[1]) hergestellt.

Dimethyl-*m*-toluidinazobenzol.

Es wurden zunächst 7.4 g Natriumnitrit und 4 g Aetznatron in 24 g Wasser gelöst. Hierauf wurde eine Lösung von 10 g Anilin und 14.5 g Dimethyl-*m*-toluidin in der theoretisch erforderlichen Menge von Salzsäure hergestellt, indem mittels Fuchsinpapier festgestellt wurde, wann die Neutralisation erreicht war. Diese Lösung wurde gut abgekühlt und zu der alkalischen Natriumnitritlösung unter Rühren mit dem Glasstabe und Kühlen mit kaltem Wasser hinzugefügt. Der Eintritt der Reaction machte sich durch die Abscheidung eines rothen Oeles bemerkbar, das auf der Flüssigkeit schwamm, und auch nach längerem Stehen nicht zum Erstarren zu bringen war. Es wurde daher zunächst durch Zusatz von concentrirter Salzsäure das salzsaure Salz abgeschieden, das ein dunkelrothbraunes, in Alkohol, Aether und Salzsäure lösliches Pulver darstellt. Zur Gewinnung des freien Di-

[1]) Diese Berichte 9, 22-0.

methyl-*m*-toluidinazobenzols wurde das Chlorhydrat mit Natronlauge übergossen und ein wenig erwärmt. Das hierbei abgeschiedene Oel wurde mit Aether ausgeschüttelt, im Vacuum vom Aether befreit und einige Zeit im Vacuumexsiccator stehen gelassen, wobei es fast vollständig erstarrte. Nachdem es durch Aufstreichen auf einen Thonteller von den anhaftenden Schmieren befreit war, wurde es aus heissem Alkohol umkrystallisirt und dabei in schönen, hellrothen, glänzenden Nadeln erhalten, die in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroïn, Aceton mit rother Farbe löslich sind und bei 66° schmelzen.

$(CH_3)_2N.C_6H_3(CH_3).N:N.C_6H_5 = C_{15}H_{17}N_3$.

Ber. C 75.31, H 7.12, N 17.57.
Gef. » 75.36, » 7.59, » 17.86, 17.53.

Das Platindoppelsalz wurde aus der concentrirten alkoholischen Lösung durch eine entsprechende Menge Platinchlorid gefällt. Es ist ein amorphes, dunkelbraunes Pulver, das nicht zum Krystallisiren zu bringen ist. Bei der Schmelzpunktbestimmung sinterte es von 200° an stark zusammen, war aber bei 280° noch nicht geschmolzen. Die Analyse erwies die Reinheit des Präparates.

$(C_{15}H_{17}N_3.HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 21.98. Gef. Pt 22.34.

Ein durch Goldchlorid aus der alkoholischen Lösung der Farbbase gefälltes Salz erwies sich als inhomogen.

Dimethyl-*m*-toluidinazobenzolsulfosäure.

Um zu der Sulfosäure des im Vorstehenden beschriebenen Körpers zu gelangen, wurden 14 g auf dem Wasserbade getrocknete Sulfanilsäure in einer Lösung von 5.25 g entwässerter Soda in 225 ccm Wasser gelöst und mit einer Lösung von 6.3 g reinem Natriumnitrit in 30 ccm Wasser versetzt. Zur Diazotirung der Sulfanilsäure wurde dann unter guter Kühlung so viel Salzsäure zugesetzt, wie 3.75 g reiner Salzsäure entspricht. Vorher war bereits eine Lösung von 12 g Dimethyltoluidin und 37 g Wasser in der theoretisch erforderlichen Menge von Salzsäure hergestellt worden. Diese Lösung wurde dann zu der Diazolösung hinzugefügt und diese Mischung mit Natronlauge deutlich alkalisch gemacht, wodurch sich nach einiger Zeit das Natriumsalz der gewünschten Säure abschied. Dieses wurde abfiltrirt und auf einem Thonteller getrocknet, das Filtrat wurde ausgesalzen. Zur Abscheidung der Säure selbst wurde das äusserst leicht lösliche Salz in heissem Wasser gelöst und hierzu Salzsäure gesetzt, wobei die Dimethyl-*m*-toluidinazobenzolsulfosäure ausfiel, die zur Reinigung nochmals in Natronlauge gelöst und mit Salzsäure wieder gefällt wurde. Bei 110° getrocknet, stellt die Säure ein rothbraunes Pulver dar, das in Wasser, ebenso wie in den übrigen gebräuchlichen Lösungs-

mitteln nur wenig löslich ist, sodass eine Umkrystallisation nicht möglich war. Beim Erhitzen im Röhrchen erweichte der Körper bei 210° und verkohlte allmählich bis 225°. Der Körper ist stark hygroskopisch, wodurch auch die etwas zu hohe Zahl für Wasserstoff zu erklären ist.

$(CH_3)_2N.C_6H_3(CH_3).N:N.C_6H_4.SO_3H = C_{15}H_{17}N_3SO_3$.

Ber. C 56.42, H 5.33, N 13.17.
Gef. » 56.62, » 5.92, » 13.23.

Das Baryumsalz krystallisirt in glänzenden, braunen Kryställchen, die sich unter dem Mikroskop als sechsseitige Tafeln erwiesen. Auch das Calcium-, Silber- und Kupfer-Salz wurden dargestellt.

Bei der Reduction gab der Körper Sulfanilsäure und *p*-Amidodimethyl-*m*-toluidin.

Dimethyl-*m*-toluidinazo-*p*-toluol.

Es wurde eine Lösung von 6.5 g Natriumnitrit und 3.5 g Aetznatron in 46.5 g Wasser bereitet und dazu allmählich unter Kühlen eine Lösung von 10 g *p*-Toluidin, 12.6 g Dimethyltoluidin und 31 g Wasser in der theoretischen Menge von Salzsäure hinzugesetzt. Es entstand ein dunkelrothes Oel, das nach zweitägigem Stehen in der Kälte fast völlig zu einer ziegelrothen Masse erstarrte, die aus heissem Alkohol umkrystallisirt wurde, wobei der Körper in schönen, glänzenden, hellrothen Nadeln herauskam, die in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroïn und Aceton löslich sind und bei 121° schmelzen:

$(\overset{1}{C}H_3)_2N.C_6\overset{3}{H}_3(CH_3).N:N.C_6\overset{4}{H}_4(CH_3) = C_{16}H_{19}N_3$.

Ber. C 75.88, H 7.50, N 16.60.
Gef. » 76.12, » 7.80, » 16.56.

Das salzsaure Salz entsteht beim Eindampfen des Dimethyl-*m*-toluidinazo-*p*-toluols mit Salzsäure und ist löslich in Alkohol, Benzol, Ligroïn. Aus Alkohol umkrystallisirt, schmilzt es bei 172°.

Das Platindoppelsalz fiel auf Zusatz von Platinchloridlösung zur alkoholischen Lösung des salzsauren Salzes als amorpher, dunkelrother Niederschlag aus. Es ist in Wasser unlöslich, in heissem Alkohol löslich.

$(C_{16}H_{19}N_3.HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 21.27. Gef. Pt 21.03.

Zur Darstellung des schwefelsauren Salzes wurde das Dimethyltoluidinazotoluol mit verdünnter Schwefelsäure übergossen und kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Das Salz wurde aus Methylalkohol umkrystallisirt, aus dem es in grünlichen Nädelchen ausfiel, die bei 201° schmolzen.

$C_{16}H_{19}N_3.H_2SO_4$. Ber. H_2SO_4 27.92. Gef. H_2SO_4 27.69.

Dimethylamidoazo-*m*-toluol.

Zu einer Lösung von 3.25 g Natriumnitrit und 1.75 g Aetznatron in 23 g Wasser wurde allmählich unter Kühlen und Umrühren eine Lösung von 5 g *m*-Toluidin, 6.3 g Dimethyl-*m*-toluidin und 15 g Wasser in der theoretisch erforderlichen Menge Salzsäure zugesetzt. Es bildete sich ein rothes Oel, das zunächst nicht erstarren wollte. Das Oel wurde daher mit Aether ausgeschüttelt, der Aether in der Kälte im Vacuum verdunstet und der Rückstand in den Vacuumexsiccator gebracht. Da das Oel auch so nicht erstarrte, wurde es in heissem Alkohol gelöst und die Lösung in das Vacuum gebracht, sodass der Alkohol langsam verdunstete. Hierbei schieden sich die ersten Krystalle des neuen Körpers ab. Um jedoch den grössten Theil der Masse zum Erstarren zu bringen, bedurfte es eines mehrwöchentlichen Stehens im Vacuumexsiccator. Nachdem der Körper von den anhaftenden Schmieren durch Aufstreichen auf einen Thonteller befreit war, wurde er aus Alkohol umkrystallisirt, aus dem er in kleinen, ziegelrothen Krystallen ausfiel, die auch in Aether, Benzol und Aceton löslich waren und bei 73—74° schmolzen.

$$(\overset{1}{C}H_3)_2N.C_6H_3(\overset{4}{C}H_3).N:N.C_6H_3(\overset{3}{C}H_3) = C_{16}H_{19}N_3.$$

Ber. C 75.88, H 7.50, N 16.60.
Gef. » 75.96, » 7.76, » 16.79.

Das Platindoppelsalz stellt ein amorphes, braunes Pulver dar, das bei 197° verkohlt.

$(C_{16}H_{19}N_3.HCl)_2PtCl_4$ Ber. Pt 21.27. Gef. Pt 21.15.

Dimethyl-*m*-toluidinazo-*p*-phenetol.

Es wurde eine Lösung von 2.5 g Natriumnitrit und 1.5 g Aetznatron in 17 g Wasser dargestellt. Daneben wurden 5 g *p*-Phenetidin und 5.4 g Dimethyl-*m*-toluidin in 15 g Wasser mit der theoretischen Menge Salzsäure versetzt, wobei das salzsaure Phenetidin ausfiel, und zu der alkalischen Natriumnitritlösung unter Beobachtung der oben angegebenen Vorsichtsmaassregeln hinzugesetzt. Es schied sich ein Oel ab, das nach mehrtägigem Stehen an einem kühlen Orte erstarrte und nunmehr mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Der Körper stellt kleine, braune Krystalle dar, die bei 136—137° schmelzen.

$$(CH_3)_2N.C_6H_3(CH_3).N:N.C_6H_4.\overset{4}{O}C_2H_5 = C_{17}H_{21}N_3O.$$

Ber. C 72.08, H 7.42.
Gef. » 71.85, » 7.80.

Das Platindoppelsalz ist ein amorphes, blaugraues Pulver, das bei 197° verkohlt.

$(C_{17}H_{21}N_3O.HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 19.47. Gef. Pt 19.57.

Dimethyl-*m*-toluidinazo-*p*-anisol.

Es wurde eine Lösung von 2.8 g Natriumnitrit und 1.6 g Natriumhydroxyd in 19 g Wasser dargestellt und dazu allmählich unter Kühlen eine Lösung von 5 g *p*-Anisidin, 6 g Dimethyl-*m*-toluidin und 15 g Wasser in der theoretisch erforderlichen Menge von Salzsäure zugesetzt. Das sich hierbei abscheidende Oel erstarrte nach einigen Tagen und wurde auf einem Thonteller von den anhaftenden Schmieren befreit. Die völlige Reinigung erfolgte durch mehrmalige Umkrystallisation aus siedendem Alkohol, aus dem der Körper in schönen, rothbraunen Krystallen ausfiel, die in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether, Ligroïn, Aceton, Benzol löslich waren und bei 135—136° schmolzen.

$(CH_3)_2N.C_6H_3(CH_3).N:N.C_6H_4.OCH_3 = C_{15}H_{19}N_3O$.

Ber. C 71.37, H 7.07, N 15.61.
Gef. » 71.31, » 7.33, » 15.84.

Das salzsaure Salz ist in Alkohol mit rother Farbe löslich und krystallisirt daraus nach starkem Einengen in blauen Krystallen, die bei 164° schmelzen.

Das schwefelsaure Salz krystallisirt aus Methylalkohol in dunkelblauen Nädelchen, die bei 198° schmelzen.

Das Platindoppelsalz ist ein amorphes, blaugraues Pulver, das sich beim Erhitzen im Röhrchen bei 202° zersetzt.

$(C_{15}H_{19}N_3O.HCl)PtCl_4$. Ber. Pt 20.56. Gef. Pt 20.40.

---

577. Hans Frese: Ueber Rechts- und Links-α-Aethylpiperidin.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 3. December.)

Schon im Jahre 1888 hat Ladenburg berichtet[1]), dass ihm die Spaltung des α-Aethylpiperidins gelungen sei. Er hatte damals aber nur die rechtsdrehende Base erhalten und für dieselbe das specifische Drehungsvermögen für die D-Linie zu 6°57′ bestimmt. Er hat dann später auch die Vermuthung geäussert, dass in Folge ungenügender Reinheit seines Materials die gefundene Drehung zu niedrig sei und in Wirklichkeit viel höher liegen müsse. Ich habe es daher auf Veranlassung von Hrn. Geheimrath Ladenburg unternommen, die Spaltung unter Beobachtung aller Vorsichtsmaassregeln und mit grösseren Mengen nochmals auszuführen. Das dazu nöthige Ausgangsmaterial an α-Aethylpyridin stellte mir Hr. Geheimrath Ladenburg freundlichst zur Verfügung.

[1]) Ann. d. Chem. 247, 71.

Die nach der Ladenburg'schen Reductionsmethode mittels Natrium und Alkohol erhaltene hexahydrirte Base wurde zunächst mehrfach fractionirt und so schliesslich 25 g eines zwischen 142—145° siedenden α-Aethylpiperidins erhalten. Die Base wurde mit der berechneten Menge Rechtsweinsäure versetzt, worauf nach 2-tägigem Stehen die Krystallisation begann; nach Verlauf von 8 Tagen war fast die ganze Flüssigkeit zu einem Krystallbrei erstarrt. Derselbe wurde scharf abgesaugt und das rechtsweinsaure Salz mehrfach umkrystallisirt, bis es den constanten Schmp. 105.5° zeigte. Die Rechtsbase wurde sodann durch Kali in Freiheit gesetzt und destillirt, wobei der grösste Theil zwischen 142° und 143.5° überging. Bei der Polarisation zeigte sie im Decimeterrohr eine Rechtsdrehung von + 14.83°, woraus sich mit Hülfe des specifischen Gewichtes, das zu 0.8680 bei + 4° festgestellt wurde, ein specifisches Drehungsvermögen für die D-Linie von 17° 5' berechnet.

Die aus der vom rechtsweinsauren Salz abgesaugten Mutterlauge durch Kali zurückgewonnene Base wurde nach dem Absieden in derselben Weise wie oben mit Linksweinsäure versetzt.

Das erhaltene linksweinsaure Salz wurde dann ebenfalls durch mehrfaches Umkrystallisiren gereinigt. Es musste dabei jedoch leider aus Mangel an Material auf die Erzielung eines constanten Schmelzpunktes verzichtet werden. Die aus dem linksweinsauren Salz durch Kali in Freiheit gesetzte Base ging bei der Destillation zum grössten Theil zwischen 138° und 142° über. Da die erhaltene Menge zur Füllung des Decimeterrohres nicht ausreichte, musste die Linksbase im $^1/_2$-Decimeterrohr polarisirt werden. Es ergab sich dabei eine Linksdrehung von — 6.480°, woraus sich analog wie oben ein specifisches Drehungsvermögen für die D-Linie von 14° 55' berechnen lässt. Es ist also auch die Linksbase in wenn auch nur annähernder Reinheit erhalten worden.

Der jetzt gefundene Werth für das specifische Drehungsvermögen des α-Aethylpiperidins liegt also circa 10° höher als der zuerst von Ladenburg angegebene, aber am niedrigsten von den drei der von Ladenburg gespaltenen alkylirten Piperidine. Eine Zusammenstellung der drei Werthe ergiebt, dass das Drehungsvermögen vom α-Aethylpiperidin über das α-Propylpiperidin zum α-Methylpiperidin ansteigt.

α-Aethylpiperidin	17° 5'.
α-Propylpiperidin	18° 18'[1]),
α-Methylpiperidin	36° 54'[2]).

[1]) Diese Berichte 27, 3066. [2]) Diese Berichte 26, 860.

578. Carl Krannich: Benzophenon-*o*-sulfosäure und einige ihrer Homologen.

[Aus dem chemischen Institut Breslau.]

(Eingegangen am 3. December.)

Das geeignetste Verfahren zur Darstellung der *o*-Sulfobenzoësäure aus ihrem Imid, dem Saccharin, ist das folgende. 50 g Saccharin werden mit einem Gemisch von 500 ccm Wasser und etwa 150 ccm concentrirter Salzsäure unter Anwendung eines Rückflusskühlers gekocht. Nach 3—4 Stunden ist das Saccharin vollkommen in das saure *o*-sulfobenzoësaure Ammonium übergeführt, das aus der eingeengten Lösung in schönen, grossen Tafeln krystallisirt. Hr. Dr. Sachs, welcher die Messung dieser Krystalle ausführte, gab mir über dieselben die folgenden Daten:

Krystallsystem: rhombisch.

Axenverhältniss: a:b:c = 0.6686:1:1.2103.

Beobachtete Formen: c = (001); o = (111); d = (011).

Die farblosen Krystalle sind stets tafelig nach der Basis ausgebildet, das Brachydoma tritt gegen die Pyramide zurück und ist oft nur als schmale Abstumpfung vorhanden. Spaltbarkeit vorzüglich nach der Basis. Ebene der optischen Axen ist die Längsfläche, erste Mittellinie die Brachyaxe; diese ist Richtung grösster Elasticität. Durch die Basis wurde der stumpfe Winkel der optischen Axen in Cedernholzöl (Brechungsquot.: $n_{Na} = 1.5033$; $n_{Tl} = 1.4979$; $n_{Li} = 1.5045$) gemessen zu:

	für Li	Na	Tl
2H =	150° 50′	151° 25′	151° 40′.

Aus diesem Ammoniumsalze wurde die *o*-Sulfobenzoësäure durch das Baryumsalz hindurch in Freiheit gesetzt, da die bereits angegebene Methode[1]) mittels heisser, concentrirter Schwefelsäure kein befriedigendes Resultat ergab.

Eine Lösung von 50 g des beschriebenen Salzes und 50 g Baryumhydroxyd wurden so lange im Sieden gehalten, bis ein Entweichen von Ammoniakdämpfen nicht mehr nachgewiesen werden konnte. Alsdann wurde der Barytüberschuss aus der Lösung durch Einleiten von Kohlensäure entfernt und aus der klaren Lösung des Baryumsalzes durch titrirte Schwefelsäure die *o*-Sulfobenzoësäure in Freiheit gesetzt. Die aus der concentrirten Lösung in langen Nadeln krystallisirende, im Krystallwasser schmelzende (bei 69°) Säure war absolut rein und wurde in Bezug auf das angewandte Saccharin in nahezu quantitativer Menge gewonnen. Sie hielt 3 Moleküle Krystallwasser.

1.0154 g Sbst. halten 0.2185 g = 3.08 Mol. Krystallwasser. — 1.6046 g Sbst. halten 0.1329 g = 3.10 Mol. Krystallwasser.

---

[1]) Diese Berichte 22, 754.

Bei 105° verlor die Säure vollständig das Wasser.

0.2106 g Sbst.: 0.2520 g CO_2, 0.0912 g H_2O.

$C_7H_6O_5S + 3H_2O$. Ber. C 32.80, H 4.72.

Gef. » 32.64, » 4.85.

Der Schmelzpunkt der krystallwasserfreien Säure war 134°.

Ihr Anhydrid, $C_6H_4\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}O$, wurde leicht aus ihr durch Behandeln mit Acetylchlorid erhalten.

I. Benzophenonsulfosäure.

In die kalte Lösung von 10 g *o*-Sulfobenzoësäureanhydrid in 50 g Benzol wurden 20 g Aluminiumchlorid eingetragen. Nach einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade bildete das Reactionsgemisch eine homogene Flüssigkeit, aus der nach dem Zerlegen mit Eiswasser durch Salzsäure die gebildete Säure nicht gefällt wurde. In Folgedessen wurde zunächst durch Ammoniak das Aluminium aus der Lösung entfernt, dann aus dem Ammoniumsalze der erhaltenen Säure durch das Baryumsalz hindurch die freie Säurelösung dargestellt, aus welcher weder eine Krystallisation, noch die Bildung eines festen Körpers zu erzielen war. Beim Eindampfen wurde nur ein dicker Syrup erhalten.

Das

Ammoniumsalz, $C_6H_5.CO.C_6H_4.SO_3.NH_4 + H_2O$,

bildete sich beim Behandeln des Reactionsproductes von Benzol, *o*-Sulfobenzoësäureanhydrid und Chloraluminium mit Eiswasser und Ammoniak. Aus dem Eindampfrückstand wurde es durch Extrahiren mit absolutem Alkohol von dem nebenbei entstandenen Chlorammonium getrennt. Beim Verdunsten der wässrigen Lösung bildet es schöne, farblose Krystalle, deren krystallographische Bestimmung ich ebenfalls Hrn. Dr. Sachs verdanke. Die Ausbeute beträgt über 90 pCt. der theoretischen. Das Salz enthält 1 Molekül Krystallwasser, welches es bis 110° vollkommen abgiebt, und schmilzt unzersetzt bei 202°. Es ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, unlöslich in Aether. Die Analyse gab gut auf die angegebene Formel stimmende Werthe.

0.1975 g Sbst.: 0.3805 g CO_2, 0.0908 g H_2O. — 0.3196 g Sbst.: 14.2 ccm N (27°, 756 mm). — 0.2812 g Sbst.: 0.2220 g $BaSO_4$ (nach Carius). — 0.3360 g Sbst.: 0.0208 g = 1.023 Mol. Krystallwasser. — 0.4712 g Sbst.: 0.0293 g = 1.028 Mol. Krystallwasser.

$C_{13}H_{13}O_4NS + H_2O$. Ber. C 52.49, H 5.09, N 4.72, S 10.79, H_2O 6.06.

Gef. » 52.55, 52.15, » 4.90, 10.86, » 6.19, 6.22.

Krystallsystem: monosymmetrisch.

Axenverhältniss: a:b:c = 1.9224:1:1.5921.

Axenwinkel: $\beta = 108^0\ 20'$.

Beobachtete Formen: c = (001); a = (100); m = (110); n = (011); $\bar{o} = (\bar{2}03)$; $o = (\bar{2}11)$.

Die farblosen Krystalle sind stets tafelig nach der Querfläche, und entweder nach der Verticalen oder nach der Symmetrie-Axe gestreckt ausgebildet. Die Pyramidenfläche tritt stets gegen das Klinodoma zurück, ebenso das Orthodoma gegen die Basis; meist ist Letzteres nur als schmale Abstumpfung vorhanden. Spaltbar ziemlich vollkommen nach der Basis. Doppelbrechung schwach. Ebene der optischen Axen senkrecht zur Symmetrieebene. Auf einem nach der Symmetrieebene angefertigten Schliffe bildet eine Auslöschungsrichtung mit der Verticalen im Sinne eines positiven Hemidomas einen Winkel von ca. 40° für Natriumlicht.

Kaliumsalz, $C_6H_5.CO.C_6H_4.SO_3.K + H_2O$.

Aus der durch Neutralisiren der freien Säurelösung mit Kalilauge erhaltenen Flüssigkeit krystallisirt das Salz in farblosen Tafeln. Es schmilzt bei 211°. Seine Analyse gab in 0.3094 g Sbst. 0.0180 g = 1.030 Mol. Krystallwasser, aus 0.3415 g Sbst. 0.0942 g K_2SO_4.

$C_{13}H_{11}O_5SK$. Ber. K 12.29, H_2O 5.66.
Gef. » 12.38, » 5.82.

Dieses Salz zerfällt nach Remsen und Saunders[1]), welche es aus dem Chloride der Benzophenonsulfosäure dargestellt haben, beim Schmelzen mit Kali in benzoësaures und benzolsulfosaures Kalium.

Das Natriumsalz, $C_6H_5.CO.C_6H_4.SO_3.Na + 4H_2O$, krystallisirt aus der wässrigen Lösung in grossen, wasserhellen Tafeln, schmilzt bei 60° im Krystallwasser, welches es leicht oberhalb 100° abgiebt, und schmilzt dann wasserfrei bei 236°.

0.3842 g Sbst.: 0.0762 g Na_2SO_4. — 0.5377 g Sbst.: 0.1099 g = 4.05 Mol. H_2O.

$C_{13}H_{17}O_8SNa$. Ber. Na 6.47, H_2O 20.23.
Gef. » 6.43, » 20.44.

Baryumsalz, $(C_6H_5.CO.C_6H_4.SO_3)_2Ba + H_2O$.

Aus dem Ammoniumsalze wurde durch Kochen seiner Lösung mit Baryt das Ammoniak ausgetrieben und durch Einleiten von Kohlensäure der Barytüberschuss entfernt. Beim Eindampfen wurde ein weisses, in Wasser leicht lösliches Pulver erhalten, das mit wenig Wasser farblose, dicke Krystalle bildete. Das Salz verliert bei 105° sein Krystallwasser vollkommen und schmilzt dann bei 197—198°.

[1]) Diese Berichte 29, Ref. 355.

0.3005 g Sbst.: 0.1027 g $BaSO_4$. — 0.3967 g Sbst.: 0.0112 g = 1.06 Mol. Krystallwasser.

$C_{26}H_{18}O_8S_2Ba + H_2O$. Ber. Ba 20.23, H_2O 2.66.
Gef. » 20.09, » 2.82.

Das Kupfersalz bildete nach dem Eindampfen einen blaugrünen Syrup und konnte nicht in festem Zustande erhalten werden.

II. *p*-Methylbenzoyl-benzol-*o*-sulfosäure.

Die Darstellung dieser Säure erfolgte unter ähnlichen Bedingungen wie die der Benzophenon-*o*-sulfosäure. Bei Anwendung von Schwefelkohlenstoff als Verdünnungsmittel ging eine Einwirkung von Toluol auf *o*-Sulfobenzoësäureanhydrid nicht vor sich. Die Säure wurde durch das Baryumsalz in Freiheit gesetzt. Die in Wasser, Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Aceton äusserst leicht lösliche *p*-Methylbenzoylbenzol-*o*-sulfosäure konnte aus der wässrigen Lösung weder beim Eindampfen an der Luft, noch im Exsiccator über Schwefelsäure zur Krystallisation gebracht werden. Doch gelang es, dieselbe aus der Chloroformlösung beim Abdestilliren des Lösungsmittels in festem Zustande zu erhalten. Der dabei entstehende, schwach gelbliche Körper erwies sich als sehr hygroskopisch und an der Luft zerfliesslich. Bei einer Verbrennung gaben

0.1942 g Sbst.: 0.4288 g CO_2, 0.0808 g H_2O.

$C_{21}H_{16}O_4S$. Ber. C 60.48, H 4.38.
Gef. » 60.23, » 4.66.

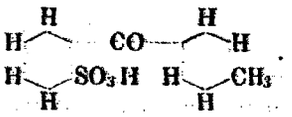
Das Kupfer-, das Zink-, das Cadmium-, das Silber-, das Wismuth-Salz und die Quecksilber-Oxydul- und -Oxyd-Salze dieser Säure sind in Wasser löslich. Das Kupfersalz wurde vergebens zur Krystallisation zu bringen versucht.

Zur Bestimmung der Constitution wurde die Säure mit Kali geschmolzen. Die Lösung der Schmelze gab beim Ansäuern mit Salzsäure einen Niederschlag eines bei 179° schmelzenden Körpers, dessen Verbrennung ihn als *p*-Toluylsäure erkennen lässt.

0.1693 g Sbst.: 0.4370 g CO_2, 0.0908 g H_2O.

$C_8H_8O_2$. Ber. C 70.56, H 5.93.
Gef. » 70.41, » 6.00.

Demnach kommt der aus Toluol und *o*-Sulfobenzoësäureanhydrid dargestellten Säure die Structur zu:



Ammoniumsalz, $CH_3.C_6H_4.CO.C_6H_4.SO_3.NH_4 + H_2O$.

Das in grossen, farblosen Tafeln krystallisirende Salz ist in Wasser, Alkohol, Methylalkohol leicht löslich, in Aether, Benzol und Ligroïn unlöslich. Es schmilzt bei 104°.

0.2220 g Sbst.: 0.4412 g CO_2, 0.1087 g H_2O. — 0.2359 g Sbst.: 9.6 ccm N (22°, 751.6 mm). — 0.2117 gSbst.: 0.1588 g $BaSO_4$ (nach Carius best.). — 0.5445 g Sbst.: 0.0317 g = 1.01 Mol. Krystallwasser. — 0.3825 g Sbst.: 0.0225 g = 1.02 Mol. Krystallwasser.

$C_{14}H_{17}O_5NS$. Ber. C 53.98, H 5.51, N 4.5, S 10.30, H_2O 5.79.
Gef. » 54.21, » 5.43, » 4.6, » 10.32, » 5.88, 5.82.

Das Kaliumsalz, $CH_3.C_6H_4.CO.C_6H_4.SO_3K + H_2O$, krystallisirt in kurzen, dicken Prismen und ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Es schmilzt bei 248°, giebt vorher bis 110° sein Krystallwasser vollkommen ab.

0.3108 g Sbst.: 0.0803 g K_2SO_4. — 0.3515 g Sbst.: 0.0195 g = 1.025 Mol. Krystallwasser.

$C_{14}H_{13}O_5SK$. Ber. K 11.78, H_2O 5.42.
Gef. » 11.60, » 5.55.

Natriumsalz, $CH_3.C_6H_4.CO.C_6H_4.SO_3.Na + 4\,H_2O$.

Das durch Neutralisation der Säurelösung mit Natronlauge dargestellte Salz krystallisirt in durchsichtigen, farblosen Tafeln. Es ist in Wasser sehr leicht löslich und schmilzt bei 53° im Krystallwasser, verliert oberhalb 100° vier Moleküle Wasser und schmilzt dann bei 247°.

0.3902 g Sbst.: 0.0741 g Na_2SO_4. — 0.5478 g Sbst.: 0.1058 g = 3.96 Mol. Krystallwasser.

$C_{14}H_{19}O_8SNa$. Ber. Na 6.23, H_2O 19.46.
Gef. » 6.16, » 19.31.

Baryumsalz, $(CH_3.C_6H_4.CO.C_6H_2.SO_3)_2Ba + H_2O$.

Aus der sehr concentrirten Lösung wurde dieses Salz als ein krystallinisches, in Wasser, Alkohol, Chloroform und Aceton leicht lösliches, weisses Pulver erhalten, welches beim Liegen an der Luft zerfloss. Das im Exsiccator erhaltene Salz giebt bis 110° ein Molekül Krystallwasser ab und schmilzt dann bei 215°.

0.2627 g Sbst.: 0.0864 g $BaSO_4$. — 0.5038 g Sbst.: 0.0214 g = 0.95 Mol. Krystallwasser.

$C_{28}H_{24}O_9S_2Ba$. Ber. Ba 19.43, H_2O 2.55.
Gef. » 19.34, » 2.44.

III. (1.3)-Dimethyl-(6)-benzoylbenzol-*o*-sulfosäure,

$$(CH_3)_2{}^{1.3}C_6H_3.CO.C_6H_4{}^{6}(SO_3H) + 2\,H_2O.$$

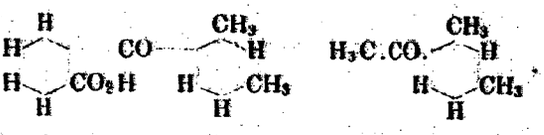
Die Einwirkung von *m*-Xylol (Schmp. 140°) auf *o*-Sulfobenzoësäureanhydrid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid erfolgte unter

denselben Bedingungen, wie die von Benzol und Toluol. Die durch das Ammonium- und Baryum-Salz hindurch gewonnene *m*-Xyloyl-*o*-benzolsulfosäure krystallisirt aus der syrupdicken, wässrigen, leichter aus der Lösung in Chloroform, in feinen, weissen Nadeln. Die aus der wässrigen Lösung gebildeten Krystalle halten 2 Moleküle Krystallwasser. Ihr Schmelzpunkt ist 80°. Die Säure ist in Wasser, Alkohol, Chloroform und Aceton leicht löslich.

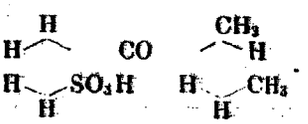
0.2586 g Sbst.: 0.5209 g CO_2, 0.1303 g H_2O. — 0.5650 g Sbst. gaben bei 105° 0.0615 g = 1.961 Mol. Krystallwasser ab.

$C_{15}H_{14}O_4S + 2H_2O$. Ber. C 55.18, H 5.56, H_2O 11.04.
Gef. » 54.95, » 5.64, » 10.89.

Da das *m*-Xylol bei analogen Reactionen mit Phtalsäureanhydrid und mit Acetylchlorid[1]) die folgende *m*-Xyloyl-*o*-benzoësäure und das *m*-Xyloxylmethylketon,



liefert, so ist die durch Einwirkung von *m*-Xylol auf *o*-Sulfobenzoësäureanhydrid erhaltene Säure sehr wahrscheinlich eine *m*-Xyloyl-*o*-benzolsulfosäure von der Constitution:



Ammoniumsalz, $(CH_3)_2C_6H_3.CO.C_6H_4.SO_3.NH_4 + {}^1/_2\,H_2O$.

Beim Eindampfen seiner Lösung scheidet sich dieses Salz als weisses Oel ab, das beim Erkalten unter Bildung feiner Nädelchen erstarrt. Aus kalten Lösungen krystallisirt es in farblosen Nadeln, die beim Absaugen eine weisse, filzige Masse liefern. Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Aether und Benzol unlöslich. Beim Erhitzen giebt es zunächst sein Krystallwasser ab und schmilzt dann bei 235—236°.

0.2071 g Sbst.: 0.4334 g CO_2, 0.1040 g H_2O. — 0.2691 g Sbst.: 11.4 ccm N (24°, 748 mm). — 0.3611 g Sbst.: 0.2615 g $BaSO_4$ (nach Carius best.). — 0.4332 g Sbst.: 0.0120 g = 0.486 Mol. Krystallwasser. — 0.7614 g Sbst.: 0.0218 g = 0.503 Mol. Krystallwasser.

$C_{15}H_{17}O_4SN + {}^1/_2\,H_2O$.
Ber. C 56.92, H 5.74, N 4.44, S 10.14, H_2O 2.85.
Gef. » 57.08, » 5.62, » 4.70, » 9.96, » 2.77, 2.86.

[1]) Diese Berichte 15, 638; 19, 230.

Kaliumsalz, $(CH_3)_2C_6H_3.CO.C_6H_4.SO_3.K$.

Aus der sehr concentrirten, wässrigen Lösung krystallisirt das Kaliumsalz in farblosen Täfelchen, die unter Bräunung bei 300° schmelzen.

0.3102 g Sbst.: 0.0825 g K_2SO_4.

$C_{15}H_{13}O_4SK$. Ber. K 11.92. Gef. K 11.94.

Das Natriumsalz, $(CH_3)_2C_6H_3.CO.C_6H_4.SO_3.Na$, konnte aus selbst sehr concentrirten Lösungen auch durch Einimpfen eines Kaliumsalzkrystalls nicht in krystallisirtem Zustande erhalten werden. Ueber 100° erstarrt die syrupdicke Lösung des Salzes zu einem amorphen, weissen, in Wasser und Alkohol äusserst leicht löslichen Pulver, das bei einer Natriumbestimmung folgende Zahlen gab:

0.4313 g Sbst.: 0.0942 g Na_2SO_4.

$C_{15}H_{13}O_4SNa$. Ber. Na 7.38. Gef. Na 7.31.

Das Baryumsalz, $[(CH_3)_2C_6H_3.CO.C_6H_4.SO_3]_2Ba + 2H_2O$, bildet ein in Wasser leicht lösliches krystallinisches Pulver, das unzersetzt bei 207° schmilzt und 2 Moleküle Krystallwasser hält.

0.3764 g Sbst.: 0.1174 g $BaSO_4$. — 0.4556 g Sbst.: 0.0217 g = 1.98 Mol. Krystallwasser.

$C_{30}H_{30}O_{10}S_2Ba$. Ber. Ba 18.24, H_2O 4.80.
Gef. » 18.34, » 4.76.

IV. (1.2.4.)-Trimethyl-(5)-benzoylbenzol-*o*-sulfosäure, $(CH_3)_3{}^{1.2.4}C_6H_2{}^5.CO.C_6H_4.SO_3H$.

Die Reactionen, durch welche die Benzoyl-, Toluyl- und *m*-Xyloyl-*o*-Benzolsulfosäuren erhalten wurden, waren immer von einer starken Chlorwasserstoffentwickelung begleitet; bei der Einwirkung von Pseudocumol auf *o*-Sulfobenzoësäureanhydrid bei Gegenwart von Chloraluminium war keine Gasentwickelung zu bemerken. Das verwandte Pseudocumol sott constant bei 168°. Im Uebrigen wurden dieselben Versuchsbedingungen eingehalten, wobei eine Säure gewonnen wurde, die aus Chloroform in feinen, weissen Nädelchen krystallisirte. Dieselbe ist in Wasser, Alkohol, Chloroform und Aceton fast in jedem Verhältniss löslich. Sie sintert bei 167° und schmilzt unzersetzt bei 169°.

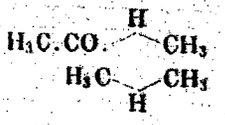
0.2368 g Sbst.: 0.5466 g CO_2, 0.1108 g H_2O.

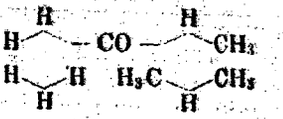
$C_{16}H_{16}O_4S$. Ber. C 63.12, H 5.30.
Gef. » 62.97, » 5.24.

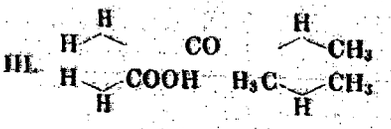
Nachdem aus Pseudocumol mit Acetylchlorid, Benzoylchlorid und Phtalsäureanhydrid Pseudocumylmetylketon[1]) (I), Pseudocumylphenylketon (II) und Pseudocumolphtaloylsäure (III) erhalten worden sind,

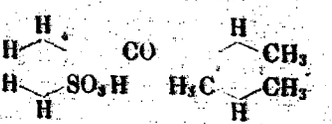
[1]) Journ. für prakt. Chem. 143, 491.

dürfte die Pseudocumoylbenzol-*o*-sulfosäure der Constitutionsformel IV entsprechen.

I. 

II. 

III. 

IV. 

Das Ammoniumsalz, $(CH_3)_3C_6H_2.CO.C_6H_4.SO_3.NH_4$, krystallisirt aus der concentrirten Lösung in Büscheln feiner, farbloser Nadeln. Es ist in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Aceton schwerer löslich, aus welch' letzteren es am leichtesten trocken zu erhalten ist. Es schmilzt bei 255—256°.

0.2071 g Sbst.: 0.4552 g CO_2, 0.1097 g H_2O. — 0.2846 g Sbst.: 11.5 ccm N (24°, 753 mm). — 0.3008 g Sbst.: 0.2147 g $BaSO_4$ (nach Carius best.).

$C_{16}H_{19}O_4SN$. Ber. C 59.77, H 5.96, N 4.37, S 9.98.
Gef. » 59.96, » 5.93, » 4.50, » 9.82.

Kaliumsalz, $(CH_3)_3C_6H_2.CO.C_6H_4.SO_3.K$.

Das in feinen, weissen Nadeln krystallisirende Salz schmilzt unter Zersetzung bei 286°.

0.3116 g Sbst.: 0.0780 g K_2SO_4.

$C_{16}H_{15}O_4SK$. Ber. K 11.43. Gef. K 11.24.

Natriumsalz, $(CH_3)_3C_6H_2.CO.C_6H_4.SO_3.Na + {}^3/_2 H_2O$.

Aus der concentrirten, wässrigen Lösung krystallisirt das in Wasser leicht lösliche Salz in farblosen, durchsichtigen Prismen. Ueber 100° giebt es sein Krystallwasser ab und schmilzt bei 274°, bei 272° fängt es an zu sintern.

0.3265 g Sbst.: 0.0599 g Na_2SO_4 (bei 110° getrocknetes Salz). — 0.4366 g Salz hielten 0.0353 g = 1.51 Mol. Krystallwasser.

$C_{16}H_{15}O_4SNa$. Ber. Na 7.07. Gef. Na 6.94.
$C_{16}H_{15}O_4SNa + {}^3/_2 H_2O$. Ber. H_2O 7.65. Gef. H_2O 7.68.

Das Baryumsalz, $[(CH_3)_2C_6H_2.CO.C_6H_4.SO_3]_2Ba$, krystallisirt in langen, farblosen Nadeln, ist in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich und schmilzt unter Bräunung bei 267°.

0.2723 g lufttrocknes Salz: 0.0850 g $BaSO_4$.

$C_{32}H_{30}O_8S_2Ba$. Ber. Ba 18.43. Gef. Ba 18.35.

V. *s.*-Trimethylbenzoylbenzol-*o*-sulfosäure, $(CH_3)_3^{1.3.5}C_6H_2.CO.C_6H_4.SO_3H + 4\,H_2O$.

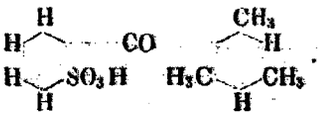
In 30 g Mesitylen, das constant bei 162° sott, wurden unter Anwärmen 10 g *o*-Sulfobenzoësäureanhydrid gelöst und dazu unter

Erhitzen auf dem Wasserbade 10 g Aluminiumchlorid gegeben. Das festgewordene Reactionsgemisch wurde mit 100 g Schwefelkohlenstoff übergossen und darauf nochmals 10 g Aluminiumchlorid hinzugegeben. Nach Beendigung der heftigen Chlorwasserstoffentwickelung wurde das Gemisch etwa 8 Stdn. gelinde erwärmt, wobei das Aluminiumchlorid sich in einer dicken Flüssigkeit am Boden des Gefässes gelöst hatte. Das Reactionsproduct wurde wie sonst verarbeitet und dabei eine Säure isolirt, welche aus der wässrigen Lösung in farblosen, glänzenden Täfelchen krystallisirte und in Wasser bedeutend schwerer löslich ist als die vorher beschriebenen Säuren. Sie giebt zwischen 100° und 110° vier Moleküle Krystallwasser ab, schmilzt im Krystallwasser bei 98° und wasserfrei bei 184°.

0.3656 g Sbst.: 0.0702 g = 4.013 Mol. H_2O. — 0.2631 g Sbst.: 0.4936 g CO_2, 0.1515 g H_2O.

$C_{18}H_{16}O_4S + 4H_2O$. Ber. C 51.03, H 6.43, H_2O 19.15.
Gef. » 51.18, » 6.44, » 19.20.

Aus der Gleichwerthigkeit der drei im aromatischen Kern des Mesitylens angelagerten Wasserstoff-Atome folgt, dass nur eine Mesitylenbenzoyl-*o*-sulfosäure existirt, der die Structurformel zukommt:



Das Ammoniumsalz, $(CH_3)_3C_6H_2.CO.C_6H_4.SO_3.NH_4$, krystallisirt in feinen, perlmutterglänzenden Blättchen und ist in Wasser, Aceton und Alkohol leicht löslich. Das aus Aceton umkrystallisirte Salz schmilzt unzersetzt bei 272° und gab folgendes Analysenresultat:

0.2001 g Sbst.: 0.4383 g CO_2, 0.1042 g H_2O. — 0.2104 g Sbst.: 8.6 ccm N (26°, 746 mm). — 0.2664 g Sbst.: 0.1960 g $BaSO_4$ (nach Carius best.).

$C_{18}H_{19}O_4SN$. Ber. C 59.77, H 5.96, N 4.37, S 9.98.
Gef. » 59.75, » 5.83, » 4.50, » 10.12.

Das Kaliumsalz, $(CH_3)_3C_6H_2.CO.C_6H_4.SO_3.K$, krystallisirt in farblosen Tafeln. In Wasser und Alkohol ist es leicht löslich, in Aether unlöslich. Bei 315° beginnt es zu sintern.

0.3782 g Sbst.: 0.0950 g K_2SO_4.

$C_{19}H_{19}O_4KS$. Ber K 11.43. Gef. K 11.28.

Natriumsalz. $(CH_3)_3C_6H_2.CO.C_6H_4.SO_3.Na + H_2O$.

Aus der concentrirten Lösung scheiden sich die Büschel von feinen, farblosen Nadeln erst nach dem Einimpfen eines Krystalls (des Kaliumsalzes) aus. Oberhalb 100° giebt das Salz sein Krystallwasser ab und schmilzt bei 171°.

0.4336 g Sbst.: 0.0239 g = 1.056 Mol. Krystallwasser. — 0.3166 g Sbst.: 0.0168 g = 1.015 Mol. Krystallwasser. — 0.3519 g Sbst.: 0.0744 g Na_2SO_4.

$C_{16}H_{17}O_5SNa$. Ber. Na 6.70, H_2O 5.23.
Gef. » 6.86, » 5.51, 5.31.

Baryumsalz, $[(CH_3)_3C_6H_2.CO.C_6H_4.SO_3]_2Ba + 4H_2O$.

Das in heissem Wasser leicht, in kaltem dagegen sehr schwer lösliche Salz bildet weisse Büschel von glänzenden Nadeln. Das lufttrockne Salz giebt oberhalb 100° vier Moleküle Wasser ab, sintert bei 248° und schmilzt bei 252°.

0.2898 g Sbst.: 0.0830 g $BaSO_4$. — 0.3410 g Sbst.: 0.0300 g = 3.96 Mol. Krystallwasser.

$C_{32}H_{38}O_{12}S_2Ba$. Ber. Ba 16.80, H_2O 8.84.
Gef. » 16.84, » 8.80.

579. E. Dehnel: Ueber α'-Phenyl-α-Stilbazol und α'-Phenyl-α-Oxystilbazol.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 3. December.)

Im Jahre 1895 gelang es M. Scholtz[1]), von dem Oxim des Cinnamylenacetons, (ε-Oximido-α-Phenyl-αγ-Hexadiën)

$$C_6H_5.CH:CH.CH:CH.C.CH_3$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad HO\ N$$

ausgehend, durch Wasserabspaltung ein substituirtes Pyridin darzustellen.

Sowohl der Synthese nach, als auch durch schärfere Beweise, konnte er dieses als α'-Phenyl-α-Methylpyridin,



identificiren.

Als in α-Stellung methylirtes Pyridin musste es sich mit Aldehyden condensiren lassen, und ich wählte zu diesem Zwecke Benzaldehyd und Salicylaldehyd. Berechnete Mengen Base und Benzaldehyd wurden 5 — 6 Stunden auf 250 — 260° im Bombenrohre erhitzt. Der Röhreninhalt bildete nach dieser Zeit einen dicken Syrup, der mit verdünnter Salzsäure herausgespült und der Destillation mit

[1]) Diese Berichte 28, 1726.

Wasserdampf unterworfen wurde, damit der unveränderter Aldehyd entfernt wird. Nach dem Erkalten schied sich das salzsaure Salz des Condensationsproductes in dicken, gelben Flocken ab, die durch Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure leicht von schmierigen Bestandtheilen getrennt werden können. Es wird dann mit Wasser überschichtet und mit Kali zerlegt. Die Base, die sich zuerst ölig abscheidet, erstarrt bald und wird durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigt.

α'-Phenyl-α-Stilbazol, $C_6H_5.C_5H_3N.CH:CH.C_6H_5$,

bildet in reinem Zustande, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, schöne, weisse Nadeln vom Schmp. 79°. Die Base ist leicht löslich in Aether, Benzol, Aceton, Alkohol, unlöslich in Wasser.

$C_{19}H_{15}N$. Ber. C 88.72, H 5.81, N 5.45.
Gef. » 88.95, » 6.02, » 5.78.

Die Base löst sich in der Wärme leicht mit gelber Farbe in verdünnter Salzsäure und scheidet beim Erkalten in gelben Flocken das

salzsaure Salz

ab. Gelbe Blättchen aus Alkohol oder verdünntem Aceton.

Aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt, bildet es lange Nadeln. In frischem Zustande, lufttrocken, enthält es 4 Mol. Krystallwasser und schmilzt bei 100°.

$C_{19}H_{15}N.HCl + 4H_2O$. Ber. C 62.38, H 6.56.
Gef. » 62.61, » 6.85.

Es verwittert langsam an der Luft, schneller über Schwefelsäure. Der Krystallwassergehalt konnte nicht bestimmt werden, da im Trockenschrank bei 100° auch schon Salzsäure mit entweicht.

Das **Golddoppelsalz** fällt beim Versetzen der salzsauren Lösung der Base mit Goldchlorid ölig aus, erstarrt aber bald und wird aus Alkohol umkrystallisirt. Derbe, rothe Krystalle vom Schmp. 179°. In heissem Wasser ist es schwer löslich.

$C_{19}H_{15}N.HCl.AuCl_3$. Ber. C 36.18, H 2.68, Au 33.02.
Gef. » 38.38, » 2.96, » 32.99.

Das **Platindoppelsalz** fällt als gelber, flockiger Niederschlag aus, der in verdünnter Salzsäure leicht löslich ist. Unlöslich in Aether und kaltem Alkohol. Schmp. 220°.

$(C_{19}H_{15}N.HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 21.09. Gef. Pt 21.18.

Das **Zinkdoppelsalz** bildet gelbe, rundliche Krystalle, die in der Mitte gespalten erscheinen.

$(C_{19}H_{15}N.HCl)_2ZnCl_2$. Ber. C 63.03, H 4.42.
Gef. » 63.04, » 4.97.

Einwirkung von Brom auf α'-Phenyl-α-Stilbazol.

Es mussten sich bei dieser, wie bei analog constituirten Basen [1]), 2 Bromatome addiren lassen. Es wurde deshalb die Lösung der Base in Schwefelkohlenstoff mit der berechneten Menge Brom versetzt, und später, da sich nichts ausschied, mit einem Ueberschusse an Brom. Nachdem einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt worden war, schied sich beim Erkalten eine dichte Krystallmasse ab, die mit Schwefelkohlenstoff und Aether gewaschen wurde. Es waren kleine, schwach rosa gefärbte, sechsseitige Täfelchen vom Schmp. 172°. Die Analyse stimmte aber nicht auf den erwarteten, sondern annähernd auf einen Körper, der 5 Bromatome enthielt. Vielleicht lag das bromwasserstoffsaure Salz eines Dibromids vor, das noch 2 Bromatome additionell am Stickstoff gebunden enthielt.

$C_{19}H_{13}N.Br_4.HBr$. Ber. C 34.63, H 2.43, Br 60.79.
Gef. » 34.85, » 2.81, » 61.90.

Dieser Körper löste sich mit schwach brauner Farbe in Alkohol; beim Kochen wurde die Lösung farblos und schied beim Erkalten das

α'-Phenyl-α-Stilbazoldibromid,
$C_6H_5.C_5H_3N.CHBr.CHBr.C_6H_5$,

aus. Weisse, glänzende Blättchen. Schmp. 190°. Leicht löslich in heissem Alkohol, Aceton, unlöslich in Wasser.

$C_{19}H_{15}NBr_2$. Ber. C 54.69, H 3.60.
Gef. » 54.72, » 4.03.

Reduction des α'-Phenyl-α-Stilbazols.

Die Base wurde nach der Ladenburg'schen Methode mit Natrium und Alkohol reducirt. Das Reactionsproduct wird mit viel Wasser zersetzt, worauf sich die Base ölig abscheidet und leicht abgehoben werden kann. Zur Trennung von unveränderter Ausgangsbase wird das Oel in heisser, verdünnter Salzsäure gelöst; beim Erkalten scheidet sich das salzsaure Salz des α'-Phenyl-α-Stilbazols in den charakteristischen gelben Blättchen ab, während das viel leichter lösliche Salz der reducirten Base erst beim Einengen der Mutterlauge ausfällt.

Salzsaures α'-Phenyl-α-Stilbazolin.
$C_6H_5.C_5H_9N.CH_2.CH_2.C_6H_5$, HCl.

Kleine, weisse, sternförmig gruppirte Nädelchen beim Umkrystallisiren aus Wasser. Es beginnt sich bei 160° zu bräunen und zersetzt sich bei 200°. Wurde zur Analyse auf dem Wasserbade getrocknet.

$C_{19}H_{23}N.HCl$. Ber. C 75.62, H 7.96.
Gef. » 75.39, » 8.14.

[1]) Diese Berichte 20, 2719; 21, 818.

Mit Kali wurde aus dem Salz die Base in Freiheit gesetzt; sie konnte aber nicht zum Erstarren gebracht werden und bildete einen weissen Syrup.

Das Platindoppelsalz der reducirten Base fällt beim Versetzen der salzsauren Lösung der Base mit Platinchlorid in rothgelben Flocken aus. Leicht löslich in Alkohol und heissem salzsäurehaltigem Wasser. Es schmilzt bei 155—156°.

Einwirkung von Salicylaldehyd auf α'-Phenyl-α-Methylpyridin.

Es wurde genau in derselben Weise verfahren, wie bei der Einwirkung von Benzaldehyd, nur wurden die Röhren hier 8—10 Stdn. auf 200° erhitzt. Nach dem Verjagen des unveränderten Aldehyds scheidet sich das salzsaure Salz des Condensationsproductes beim Erkalten in kleinen gelben Nädelchen ab. Mit Kali wird daraus die Base in Freiheit gesetzt, die gleich fest, in weissen Flocken ausfällt.

α'-Phenyl-α-*o*-Oxystilbazol, $C_6H_5.C_5H_3N.CH:CH.C_6H_4(OH)$.

Aus Alkohol oder besonders gut aus Benzol umzukrystallisiren. Kleine, weisse Nadeln, die in kugeligen Aggregaten vereinigt sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 138°.

$C_{19}H_{15}NO$. Ber. C 83.52, H 5.49.
Gef. » 83.41, » 5.91.

Salzsaures α'-Phenyl-α-*o*-Oxystilbazol.

Die Base löst sich mit gelber Farbe in heisser, verdünnter Salzsäure; beim Erkalten fällt das salzsaure Salz in kleinen, dunkelgelben Nadeln aus. Leicht löslich in Alkohol und Aceton. Schmp. 126—127°.

$C_{19}H_{15}NO.HCl + H_2O$. Ber. C 69.62, H 5.50.
Gef. » 69.90, » 5.71.

Das Golddoppelsalz bildet, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, braunrothe Nadeln. Schmp. 189°. Es ist in heisser, verdünnter Salzsäure leicht löslich und sehr leicht zersetzlich.

$C_{19}H_{15}NO.HCl.AuCl_3$. Ber. Au 32.18. Gef. Au 32.45.

Das Platindoppelsalz fällt amorph aus und wird mit Alkohol und Aether gewaschen. In heissem Wasser ziemlich leicht löslich. Schmp. 190°.

Bei der Einwirkung von Brom auf die Base resultirte wieder ein Körper, der 5 Bromatome addirt hatte, statt des erwarteten Dibromides. Er wurde aber vorläufig noch nicht näher untersucht.

580. E. Dehnel: Einwirkung von Brom auf β-Picolin.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 3. December.)

Hofmann hatte gezeigt[1]), dass Brom nur unter sehr starkem Druck und hoher Temperatur Wasserstoff des Pyridinkernes zu ersetzen vermag. P. Knudsen[2]) gelang es, bei niedrigerer Temperatur Brom in die Seitenkette eines Pyridinderivats einzuführen, und zwar am Beispiel des Aldehydcollidins. Ich versuchte nun auf Veranlassung von Hrn. Geheimrath Ladenburg diese Reaction auf das β-Picolin anzuwenden, um dann das Brom durch Hydroxyl zu ersetzen und so zu einem einfachen Alkin in β-Stellung zu gelangen, das sich ja durch Condensation von β-Picolin mit Aldehyden nicht erreichen lässt.

Das β-Picolin wurde nach dem von Schwarz[3]) angegebenen Verfahren hergestellt. Dann wurde genau nach Knudsen's Vorschrift gearbeitet.

Berechnete Mengen β-Picolin und concentrirte Salzsäure werden mit 4 Atomgew. Brom 10 Stunden auf 150° im Bombenofen erhitzt. Der Röhreninhalt bildet dann eine klare, rubinrothe Flüssigkeit. Es wird nun mit Wasser herausgespült, mit Aether überschichtet, wobei sich das zuerst abgeschiedene Oel löst, und mit schwefliger Säure entfärbt. Mit kohlensaurem Natrium wird alkalisch gemacht, der Aether abgehoben, mit verdünnter Essigsäure gewaschen und mit Soda neutralisirt. Die bromirte Base bewirkt, selbst in ätherischer Lösung, heftiges Brennen auf der Epidermis und Thränen der Augen. Die freie Base konnte ihrer Zersetzlichkeit wegen nicht isolirt werden und wurde durch das Pikrat gereinigt. Die ätherische Lösung der Base wurde mit ätherischer Pikrinsäurelösung gefällt und das Rohpikrat durch sehr häufiges Umkrystallisiren aus Benzol von anderen Producten befreit.

Pikrat des β-Brompicolins, $C_6H_6NBr.C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Leicht löslich in siedendem Benzol oder Aceton. Kleine, rosettenförmig angeordnete Nädelchen. Aus Aceton längere, alleinstehende, gelbe Nadeln. Schmp. 114°.

$C_{12}H_9N_4O_7Br$. Ber. C 35.91, H 2.24, Br 19.95.
Gef. » 35.77, » 2.33, » 19.66.

Zur Umwandlung des Pikrats des Bromids in das des Alkins werden 10 g desselben mit ungefähr 250 ccm Wasser 2 Stunden am

[1]) Diese Berichte 12, 988.
[2]) Diese Berichte 25, 2985.
[3]) Diese Berichte 24, 1676.

Rückflusskühler gekocht. Das reine Pikrat löst sich klar in Wasser auf, das Rohpikrat hinterlässt ziemlich viel ölige Bestandtheile. Beim Erkalten scheidet sich dann das Pikrat des Alkins in langen, gelben Nadeln ab.

Pikrat des β-Picolyl-Alkins, $C_6H_6N(OH).C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Seidenweiche, gelbe Nadeln vom Schmp. 128°. Ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser und in Aceton. Aus concentrirter, wässriger Lösung fällt es in kurzen, perlmutterglänzenden Nadeln aus.

$C_{12}H_{10}O_8N$. Ber. C 42.60, H 2.95.
Gef. » 42.50, » 3.14.

Zur Darstellung des Alkins wurde das Pikrat mit Wasser überschichtet und vorsichtig mit Natronlauge zerlegt. Dann wurde häufig ausgeäthert und der Aether abdestillirt. Die Ausbeute war aber zur Vacuumdestillation zu gering; daher wurde der Rückstand salzsauer gemacht und das Gold- und Platin-Doppelsalz dargestellt. Das salzsaure Salz selbst ist zerfliesslich und wurde nicht analysirt.

Das Golddoppelsalz bildete kleine, gelbe Nädelchen, die aus warmem Wasser umkrystallisirt wurden. Schmp. 136—137°.

$C_6H_7NO.HCl.AuCl_3$. Ber. Au 43.9. Gef. Au 44.2.

Das Platindoppelsalz stellt nach dem Umkrystallisiren aus Wasser braunrothe, rhombische Täfelchen dar. Schmp. 193—195°. Es enthält 1 Mol. Krystallwasser.

$(C_6H_7NO.HCl)_2PtCl_4 + H_2O$. Ber. Pt 31.05, H_2O 2.7.
Gef. » 31.40, » 2.4.

Bei der Einwirkung von Brom auf β-Picolin bilden sich auch höhere Bromsubstitutionsproducte. Beim Versetzen des Röhreninhaltes mit Wasser scheidet sich ein schweres Oel ab, während das unveränderte Picolin und das Monobromid in Lösung gehen. Das Oel wurde abgehoben und besonders verarbeitet; es wurde in Aether gelöst, wie oben beschrieben, mit schwefliger Säure entfärbt u. s. w., und stellt dann eine hellgelbe Flüssigkeit dar, die im Vacuum destillirt wurde. Von 40—50° geht eine leicht bewegliche, flüchtige Flüssigkeit über, bei 90—100° ein fester Körper. Da dieser sich bei der Destillation zersetzt, kann man auch den Körper in Alkohol lösen und mit Wasser fällen. Beide Körper sind procentisch annähernd gleich zusammengesetzt und zwar wurden bei der Analyse gefunden:

C 25.9, H 1.8, Br 67.5.

Diese Körper wurden zuerst für unreine Dibromide gehalten. Hr. **Andree**, der im hiesigen chemischen Institut die Einwirkung von Brom auf α-Picolin untersucht, erhielt nun die völlig analogen Körper und besonders den festen in grösserer Menge. Er krystallisirt aus Alkohol in schönen, weissen Blättern.

Die Analysenresultate, von den meinigen nicht allzu weit abweichend, stimmen am besten auf einen Körper der empirischen Formel $C_{12}H_{10}N_2Br_2$.

$C_{12}H_{10}N_2Br_2$. Ber. C 24.74. H 1.72, Br 68.73.
Gef. » 25.8, 25.4, » 1.6, 1.6, » 68.75.

Ueber die Constitution, ob das Brom in der Seitenkette oder im Kern befindlich ist, lässt sich noch nichts Bestimmtes sagen.

581. Alexander Bienenthal: Ueber die Einwirkung des Glycerin-α-chlorhydrins auf einige tertiäre Aminbasen.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 3. December.)

In der vorliegenden Arbeit will ich einige neue Ammoniumverbindungen beschreiben, deren Darstellung mir gelungen ist. Es sind dies die Additionsproducte des Glycerin-α-chlorhydrins an Triäthylamin, Tripropylamin, *N*-Methylpiperidin, Chinolin und Strychnin. Ihre Bildung erfolgte vollkommen im Sinne der Hofmann'schen Methode.

I. Triäthylamin und Glycerinchlorhydrin.

Aequimolekulare Mengen von Glycerin-α-chlorhydrin und Triäthylamin wurden 8 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohr auf dem Wasserbade erhitzt. Der Röhreninhalt stellte eine gelb gefärbte, sehr zähe Flüssigkeit dar, welche noch unverändertes Triäthylamin enthielt. Dieselbe wurde mit Wasser verdünnt und bis zur Verjagung des Triäthylamins auf dem Wasserbade erwärmt. Die neutrale Reaction der wässrigen Lösung, ihr Verhalten gegen Silbernitrat und ihre Beständigkeit gegen Ammoniak und Alkalien charakterisirten den in derselben enthaltenen Körper als ein echtes Halogenalkylat. Aus dieser Lösung konnte aber der neu entstandene Körper weder durch Eindampfen auf dem Wasserbade, noch durch mehrtägiges Stehenlassen im Vacuum über Schwefelsäure zur Krystallisation gebracht werden. In beiden Fällen bleibt ein dicker Syrup zurück, welcher in Aether, analog allen echten Halogenalkylaten, unlöslich ist. Durch Behandeln mit frisch gefälltem Silberoxyd wird derselbe vollständig verseift. Das wässrige Filtrat vom ausgeschiedenen Chlorsilber stellt alsdann eine farblose Flüssigkeit dar, welche Lakmus bläut, auf die Haut ätzend wirkt und Metallsalze zersetzt. Beim Eindampfen wird dieselbe zersetzt unter Entwickelung von Triäthylamingeruch. Zur näheren Charakterisirung dieser Base wurden das gut krystallisirende

Pikrat und Platindoppelsalz dargestellt. Das Golddoppelsalz, Bromid und Jodid wurden ölig ausgefällt.

Das Pikrat wurde erhalten, indem die wässrige Lösung der Base mit Pikrinsäure in alkoholischer Lösung versetzt wurde. Das Salz krystallisirte nach kurzer Zeit in Form von dicken, langen Säulen von grüngelber Farbe aus. Es ist in Wasser und Alkohol löslich, unlöslich in Aether und schmilzt bei 114°.

0.1555 g lufttrockne Sbst.: 0.2530 g CO_2, 0.0837 g H_2O. — 0.1442 g Sbst.: 17.7 ccm N (17°, 750 mm).

$(C_2H_5)_3N.[CH_2.CH(OH).CH_2(OH)][O.C_6H_2(NO_2)_3]$.

Ber. C 44.55, H 5.94, N 13.86.
Gef. » 44.37, » 5.98, » 14.05.

Das Platindoppelsalz krystallisirte aus der wässrigen, mit Chlorwasserstoff angesäuerten und mit Platinchlorid versetzten Lösung der Base als chromgelbe Masse aus, welche durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol in Form von monosymmetrischen Tafeln in reinem Zustande erhalten wurde. Das Doppelsalz schmilzt bei 215.5°.

0.1562 g Sbst.: 0.1624 g CO_2, 0.0819 g H_2O. — 0.2105 g Sbst.: 0.0540 g Pt.

$[CH_2(OH).CH(OH).CH_2Cl.N(C_2H_5)_3]_2PtCl_4$.

Ber. H 5.83, C 28.42, Pt 25.63.
Gef. » 5.86, » 28.29, » 25.65.

II. Tripropylamin und Glycerin-α-chlorhydrin.

Die Addition der beiden Componenten findet statt, wenn man dieselben in theoretischen Mengen zusammenbringt und ca. 6 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohr auf 140° erhitzt. Der Röhreninhalt stellt alsdann eine braune Flüssigkeit von sehr zäher Consistenz dar, welche noch nach Tripropylamin riecht. Ihre weitere Verarbeitung ist analog derjenigen bei der Darstellung des Triäthylamin-α-chlorhydrins. Auch hier resultirt ein syrupförmiger Körper, in welchem die typischen Eigenschaften der echten Halogenalkylate vereinigt sind. In der entchlorten, wässrigen Lösung desselben ist eine echte Ammoniumbase enthalten. Zu ihrer Charakterisirung wurden das Pikrat und Golddoppelsalz dargestellt. Die übrigen Salze waren im festen Zustande nicht zu erhalten.

Das Pikrat wird erhalten, wenn man die wässrige Lösung der Base mit Pikrinsäure in alkoholischer Lösung zusammenbringt. Beim Einengen der Flüssigkeit krystallisirt das Salz in kleinen, gelben Säulen aus, deren Schmelzpunkt zwischen 79° und 80° liegt.

0.2555 g Sbst.: 0.4532 g CO_2, 0.1575 g H_2O. — 0.2055 g Sbst.: 23.3 ccm N (19°, 744 mm).

$CH_2(OH).CH(OH).CH_2.N(C_3H_7)_3.O.C_6H_2(NO_2)_3$.

Ber. C 48.39, H 6.77, N 12.57.
Gef. » 48.37, » 6.88, » 12.75.

Das Golddoppelsalz wurde gewonnen, indem die mit Salzsäure angesäuerte wässrige Lösung der Base mit Goldchlorid in 10-procentiger Lösung versetzt wurde. Aus der eingeengten Flüssigkeit krystallisirte das Doppelsalz in gelben Nadeln aus, deren Schmelzpunkt zwischen 94° und 95° liegt.

0.2035 g Sbst.: 0.1928 g CO_2, 0.0935 g H_2O. — 0.2555 g Sbst.: 0.0907 Au.

$[CH_2(OH).CH(OH).CH_2Cl.N(C_2H_7)_3]AuCl_4$.

Ber. C 25.87, H 5.03, Au 35.34.
Gef. » 25.84, » 5.11, » 35.49.

III. *N*-Methylpiperidin und Glycerin-α-chlorhydrin.

Das *N*-Methylpiperidin wurde nach der Ladenburg'schen Methode dargestellt, da dieses Verfahren die beste Ausbeute lieferte.

Es wurde zur Reaction die bei 107° siedende Fraction angewandt.

Wird das *N*-Methylpiperidin mit Glycerin-α-chlorhydrin im theoretischen Verhältniss zusammengebracht, so bemerkt man Wärmeentwickelung. Die Reaction wird durch gelindes Erwärmen während zwei Stunden auf dem Wasserbade unter Anwendung eines Rückflusskühlers und durch Stehenlassen über Nacht zu Ende geführt. Die ganze Flüssigkeit erstarrt nach und nach zu einer farblosen Krystallmasse, welche durch Auswaschen mit Aether und Umkrystallisiren aus wenig Alkohol in Form von langen Säulen erhalten wird. Der neue Körper ist in Wasser und Alkohol löslich, in Aether und Aceton unlöslich. Seine wässrige Lösung reagirt neutral und liefert mit salpetersaurem Silber einen Niederschlag von Chlorsilber. Er sintert bei 229° zusammen und schmilzt zwischen 233° und 234°. Die zu analysirende Substanz wurde im Vacuum getrocknet.

0.1805 g Sbst.: 0.3403 g CO_2, 0.1563 g H_2O. — 0.1993 g Sbst.: 12 ccm N (18°, 746 mm).

$C_5H_{10}N(CH_2)Cl.CH_2.CH(OH).CH_2(OH)$.

Ber. C 51.56, H 9.54, N 6.68.
Gef. » 51.41, » 9.68, » 6.85.

Versetzt man die kalte, wässrige Lösung des *N*-Methylpiperidin-α-chlorhydrins mit frisch gefälltem Silberoxyd, so ist das chlorfreie Filtrat eine farblose Flüssigkeit, welche Lakmus bläut und Metallsalze zersetzt. Wird dieselbe mit Salzsäure angesäuert und mit Platinchlorid zusammengebracht, so krystallisirt das Doppelsalz beim Einengen der Flüssigkeit in gelbgefärbten, dicken Prismen aus, welche durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol ganz rein erhalten werden. Ihr Zersetzungspunkt liegt zwischen 206° und 207°.

0.3513 g Sbst.: 0.0899 g Pt.

$[C_5H_{10}N(CH_2)Cl.CH_2.CH(OH).CH_2(OH)]_2PtCl_4$.

Ber. Pt 25.77. Gef. Pt 25.59.

Das Quecksilberdoppelsalz wurde erhalten, indem die salzsaure Lösung der Base mit Mercurichlorid versetzt wurde. Das Doppelsalz fällt sofort als ein weisser Niederschlag aus. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird es in compacten Krystallen erhalten, deren Schmelzpunkt zwischen 169° und 170° liegt.

0.2226 g Sbst.: 0.0555 g CO_2, 0.0303 g H_2O. — 0.4332 g Sbst.: 0.3221 g HgS.

$[C_5H_{10}N(CH_3)Cl.CH_2.CH(OH).CH_2(OH)] + 5HgCl_2$.

Ber. C 6.90, H 1.28, Hg 63.97.
Gef. » 6.78, » 1.52, » 64.10.

IV. Chinolin und Glycerin-α-chlorhydrin.

Chinolin wurde mit Glycerin-α-chlorhydrin in theoretischen Mengen zusammengebracht und das Gemisch 6—7 Stunden lang auf 140° im zugeschmolzenen Rohr erhitzt. Der Röhreninhalt stellte eine dunkelroth gefärbte, schmierige Masse dar. Dieselbe wurde mit Wasser aufgenommen und die wässrige Lösung der Wasserdampfdestillation unterworfen, wodurch das Chinolin zum Theil verjagt wurde. Die in dem Destillirkolben zurückgebliebene, noch roth gefärbte Flüssigkeit wurde zur Trockne auf dem Wasserbade eingedampft. Das Abdampfungsproduct wurde wiederholt mit Aether behandelt, wodurch die letzten Spuren Chinolin entfernt wurden. Die schliesslich zurückgebliebene, noch stark gefärbte Masse wurde in Alkohol gelöst und mehrmals mit Blutkohle ausgekocht. Aus der entfärbten Lösung krystallisirte das Chinolin-α-monochlorhydrin in weissen, kleinen Blättchen aus. Es ist in Wasser leicht löslich, in Alkohol viel schwerer, in Aether und Aceton unlöslich. Seine wässrige Lösung reagirt neutral und liefert mit Silbernitrat einen Chlorsilberniederschlag. Der neue Körper schmilzt unter Braunfärbung bei 170°.

0.1717 g Sbst.: 0.3728 g CO_2, 0.0922 g H_2O. — 0.4435 g Sbst.: 22.9 ccm N (20°, 750 mm).

$C_9H_7NCl.CH_2.CH(OH).CH_2(OH)$. Ber. C 60.13, H 5.84, N 5.85.
Gef. » 60.03, » 5.99, » 5.96.

Das Chinolin-α-chlorhydrin wird von frisch gefälltem Silberoxyd entchlort. Das chlorfreie Filtrat stellt alsdann eine stark alkalisch reagirende farblose Flüssigkeit dar, welche die Metallsalze zersetzt. Nach kurzer Zeit färbt sich dieselbe kirschroth. Beim Eindampfen bleibt eine zähe Masse zurück.

Das Platindoppelsalz krystallisirt beim Einengen der mit Platinchlorid versetzten salzsauren Lösung der Base in kleinen, gelben Tafeln aus, deren Schmelzpunkt zwischen 282° und 283° liegt.

0.2345 g Sbst.: 0.0563 g Pt.

$(C_{12}H_{14}NClO_2)_2PtCl_4$. Ber. Pt 23.87. Gef. Pt 24.00.

Das Golddoppelsalz fällt als amorpher, gelber Niederschlag aus, wenn man die salzsaure Lösung der Base mit Goldchlorid versetzt. Im krystallisirten Zustande konnte das Doppelsalz nicht erhalten werden. Sein Schmelzpunkt liegt zwischen 100° und 101°.

0.2372 g Sbst.: 0.0862 g Au.

$(C_{12}H_{14}NClO_2)AuCl_3$. Ber. Au 36.25. Gef. Au 36.33.

Das Quecksilberdoppelsalz entsteht beim Einengen der mit Mercurichlorid versetzten salzsauren Lösung der Base. Es krystallisirt in durchsichtigen, weissen Nadeln aus, deren Schmelzpunkt zwischen 114° und 115° liegt. Das Doppelsalz ist in Aether und Aceton unlöslich.

0.2436 g Sbst.: 0.1640 g CO_2, 0.0398 g H_2O. — 0.2842 g Sbst.: 0.1690 g HgS.

$(C_{12}H_{14}ClNO_2) + 2HgCl_2$. Ber. C 18.41, H 1.80, Hg 51.18.
Gef. » 18.34, » 1.82, » 51.01.

Versetzt man die wässrige Lösung der Base mit Pikrinsäure in alkoholischer Lösung, so fällt das Pikrat sofort als gelb gefärbte Krystallmasse aus. Die Krystalle sind compact. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 120°.

0.2130 g Sbst.: 0.3750 g CO_2, 0.0788 g H_2O. — 0.3531 g Sbst. (bei 105° getrocknet): 0.0146 g H_2O.

$C_9H_7N.CH_2.CH(OH).CH_2(OH).O.C_6H_2(NO_2)_3 + H_2O$.
Ber. C 47.96, H 4.02, H_2O 3.99.
Gef. » 48.02, » 4.13, » 4.13.

V. Strychnin und Glycerin-α-Chlorhydrin.

Die beiden Componenten addiren sich aneinander, wenn man fein gepulvertes Strychnin in wenig Wasser suspendirt, mit α-Monochlorhydrin in theoretischer Menge zusammenbringt und alsdann das Gemisch ca. 1 Stunde auf 190° im zugeschmolzenen Rohr erhitzt. In dem Rohr befindet sich nach dem Erkalten eine dunkelgefärbte Flüssigkeit, welcher geringe Mengen von Strychnin noch beigemischt werden. Die neutrale Reaction der Flüssigkeit und ihr Verhalten gegen Silbernitrat deuteten auf die Anwesenheit eines quaternären Ammoniumchlorids. Aus alkoholischer Lösung krystallisirt das Strychnin-α-chlorhydrin in weissen Säulen aus, welche in Aether, Aceton und Chloroform unlöslich sind und bei 290° noch nicht schmelzen.

0.2102 g Sbst.: 0.4985 g CO_2, 0.1260 g H_2O. — 0.1864 g Sbst.: 10.7 ccm N (21°, 752 mm).

$C_{31}H_{33}N_2O_2Cl.CH_2.CH(OH).CH_2(OH)$. Ber. C 64.79, H 6.52, N 6.31.
Gef. » 64.69, » 6.69, » 6.47.

Das Strychnin-α-chlorhydrin ist gegen Ammoniak und Alkalien beständig. Es wird durch Behandeln mit frisch gefälltem Silberoxyd entchlort. Das chlorfreie Filtrat stellt eine farblose Flüssigkeit dar

welche sich analog den quaternären Ammoniumbasen verhält und sich schnell an der Luft kirschroth färbt.

Beim Versetzen der salzsauren Lösung der Base mit Platinchlorid fällt das Doppelsalz als hellgelber Niederschlag aus. Aus alkoholischer Lösung krystallisirt derselbe in gelben, kleinen Nadeln, deren Schmelzpunkt 230° beträgt.

0.3505 g Sbst.: 0.0563 g Pt.

$[C_{21}H_{19}N_2O_2Cl.CH_2(OH).CH(OH)CH_2]_2PtCl_4$. Ber. Pt 15.90. Gef. Pt 16.06.

Das Golddoppelsalz wird erhalten, wenn man die salzsaure Lösung der Base mit Goldchlorid versetzt. Beim Einengen krystallisirt das Doppelsalz in orangegefärbten Nadeln aus, welche bei 214° schmelzen.

0.2473 g Sbst.: 0.0641 g Au.

$C_{21}H_{19}N_2O_2Cl.CH_2.CH(OH).CH_2(OH)]AuCl_3$. Ber. Au 26.36. Gef. Au 26.18.

Das Pikrat krystallisirt aus der wässrigen, mit Pikrinsäure versetzten Lösung der Base in säulenförmigen Krystallen, welche sich bei 280° zersetzen.

0.1300 g Sbst.: 0.2623 g CO_2, 0.0599 g H_2O. — 0.3221 g Sbst. (bei 105° getrocknet): 0.0088 g H_2O.

$C_{21}H_{22}N_2O_2.CH_2.CH(OH).CH_2(OH).O.C_6H_2(NO_2)_3 + H_2O$.
Ber. C 54.89, H 5.07, H_2O 2.74.
Gef. » 55.00, » 5.15, » 2.73.

Das Quecksilberdoppelsalz scheidet sich ab beim Versetzen der wässrigen Lösung des Strychnin-α-chlorhydrins mit Mercurichlorid. Aus alkoholischer Lösung wird dasselbe in säulenförmigen Krystallen erhalten, deren Schmelzpunkt 199° beträgt.

0.2671 g Sbst.: 0.2795 g CO_2, 0.0724 g H_2O. — 0.1944 g Sbst.: 0.1124 g HgS. — 0.3033 g Sbst. (bei 105° getrocknet): 0.0056 g H_2O.

$C_{21}H_{22}N_2O_2Cl.CH_2.CH(OH).CH_2(OH) + 2HgCl_2 + H_2O$.
Ber. C 28.65, H 3.10, Hg 49.80, H_2O 1.79.
Gef. » 28.54, » 3.03, » 49.85, » 1.84.

Bei α-Picolin wurde durch Erhitzen desselben mit Glycerin-α-chlorhydrin im Oelbade auf 140° eine Masse erhalten, welche Syrupconsistenz besass. Dass die Addition der beiden Componenten eingetreten war, konnte durch das Verhalten gegen Silbernitrat nachgewiesen werden, doch misslang es, die zähe Masse rein und in fester Form zu erhalten. Das Platindoppelsalz liess ebenfalls eine Reinigung nicht zu. Die Analyse desselben gab in Folge dessen nicht gut auf die Theorie stimmende Resultate.

0.1222 g Sbst.: 0.1257 g CO_2, 0.0540 g H_2O.

$[C_5H_4(CH_3)NCl.CH_2.CH(OH).CH_2(OH)]_2PtCl_4$. Ber. C 29.06, H 3.76.
Gef. » 28.05, » 4.90.

Bei Chinin konnte beim 10-stündigen Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 180° der alkoholischen Lösung von je 1 Mol.-Gew. der Ausgangsproducte keine Addition beobachtet werden. Durch längeres Extrahiren mit Aether wurde aus dem schmierigen Reactionsproducte schliesslich das Chinin zurückgewonnen.

582. G. P. Drossbach: Ueber das Cerium.

(Eingeg. am 22. November; mitgeth. in d. Sitzung v. Hrn. W. Marckwald.)

Die in der Litteratur der letzten Zeit wiederholt aufgetauchten Behauptungen, dass das Cerium aus mindestens zwei Elementen bestehe, veranlassen mich, hiermit eine Arbeit zu veröffentlichen, die ich zur endgültigen Entscheidung dieser, für die Technik wichtigen Frage schon vor längerer Zeit unternommen hatte. Da hier, wie auf vielen anderen Gebieten, die Laboratoriumsversuche durch die technischen Arbeitsmethoden überholt sind, gebe ich das von mir befolgte Verfahren an Stelle der trockenen Resultate wieder. Als Ausgangsproduct diente das rohe Ceriumcarbonat des Handels (*M* 50.— pro 100 kg), von welchem 250 kg, mit Wasser zum Teige angerührt (um Ueberschäumen zu vermeiden), in der eben ausreichenden Menge roher Salzsäure gelöst wurden. Durch Zusatz von Schwefelkaliumlösung wurden die vorhandenen Schwermetalle gefällt und aus der klar decantirten Lösung in grossen Holzgefässen das Cer mit Hülfe von alkalischer Chlorkalklösung unvollständig (90 pCt. des erforderlichen Chlorkalkes) gefällt. Der tiefgelbe Niederschlag wurde abgepresst und ausgewaschen. Bei genügend sorgfältigem Arbeiten enthält dieses Product nur noch wenig Didym, aber relativ viel (mehr als 2 pCt.) Lanthan und Ytteriterden. Durch Waschen mit verdünnter Salpetersäure könnte man einen Theil des Didyms u. s. w. entfernen. Durch Lösen in concentrirter Salpetersäure erhält man (unter Chlorentwickelung) Cerinitrat, aus dessen Lösung Ceriammoniumnitrat durch Aussalzen mit Ammoniumnitrat fast quantitativ gewonnen werden könnte. Da aber die beiden Ceroammoniumnitrate mindestens ebenso leicht krystallisiren, durch zufällige Verunreinigungen nicht dissociiren und die Reinheit leichter controllirt werden kann, wurde die Gesammtmenge der Presskuchen mit heisser Oxalsäurelösung und etwas Salzsäure angerührt, wobei sich dieselben unter Kohlensäureentwickelung rasch in schweres Oxalat verwandeln, aus welchem sich die nicht unerheblichen Verunreinigungen von Eisen, Kalk u. s. w. leicht auswaschen lassen. Das Oxalat wurde durch einen grossen Sodaüberschuss zersetzt und das ausgewaschene Carbonat in Salpetersäure gelöst. Die völlig farblose

Lösung zeigte noch deutlich die Absorptionsbänder des Didyms in dicken Schichten, nicht aber beim Beobachten in der üblichen Eprouvette. Es sei darauf hingewiesen, dass sich zur Beobachtung der Absorptionsspectren ein stark zerstreuendes Prismensystem nicht eignet, weil die matten Absorptionsschatten verdünnter Lösungen leicht übersehen werden, während ein geradsichtiges Spectroscop die Absorptionsbänder in Form tiefschwarzer Linien zeigt, abgesehen von dem Vortheile, das ganze Spectrum gleichzeitig übersehen zu können. Man lernt es bald, das Spectrum aus dem Gesammtcharakter des Bildes richtig zu deuten, ohne die einzelnen Linien mühselig ausmessen zu müssen.

Die Nitratlösung, mit Ammoniumnitrat versetzt und eingedampft, liefert je nach der angewendeten Menge Ammoniumnitrat entweder die in bis 20 cm langen, seidenglänzenden Nadeln krystallisirenden Salze, $Ce_2(NO_3)_6, x NH_4NO_3 + aq$[1]) oder das in grossen (anscheinend rhombischen) Tafeln krystallisirende $Ce_2(NO_3)_6, 3NH_4NO_3, 10\,aq$.

Beide Salze sind wenig hygroskopisch und krystallisiren sehr leicht unter Zurücklassung des Didyms in der Mutterlauge. Hartnäckiger haften dem Salze die Yttererden und das Lanthanan, eine Erscheinung, die ich auch beim Umkrystallisiren des Cerisalzes beobachtet habe. Dieses Doppelnitrat wurde nun einer systematischen fractionirten Krystallisation unterworfen, und zwar wurden im Laufe von 7 Monaten mehr als zweihundert Krystallisationen ausgeführt. Weit von einander ablegende Fractionen wurden nach dem Auer'schen basischen Verfahren geprüft, zum Theil in das Dioxydsalz übergeführt und dieses durch heisses Wasser zersetzt, aber alle so erhaltenen Fractionen unterschieden sich nicht im Geringsten von Cerpräparaten, die bei genügender Sorgfalt nach den älteren Methoden erhalten werden konnten. Auch die Leuchtkraft der damit hergestellten Glühkörper war die gleiche. Nebenbei bemerke ich, dass keine der Fractionen beim Glühen ein rein weisses Cerdioxyd lieferte; das Oxyd zeigte stets einen blassgelben Schein. Auch das zur Reinigung technischer Cerisalze von Wyrouboff und A. Verneuil empfohlene Verfahren lieferte ein Ceriumnitrat, das beim Glühen ein gelbliches Oxyd hinterliess, wenn reducirende Mittel (dazu gehört Weissglühhitze) ferngehalten wurden. Nach dieser Methode konnte kein didymfreies Präparat erhalten werden. Ueberhaupt geht ein Theil des Didyms hartnäckig mit den schwächst basischen Fractionen in den Niederschlag.

Was den Gehalt an Lanthan und Yttriumelementen anbetrifft, so waren dieselben sicher schon nach drei Krystallisationen entfernt. Die

[1]) Es sind dies keineswegs Salze von constanter Zusammensetzung; dieselben gehen beim Umkrystallisiren allmählich in das zweite Salz über. Ein Salz mit 6 Mol. Ammoniumnitrat wurde wiederholt erhalten. Nur das Salz mit 3 Mol. Ammoniumnitrat diente dem fractionirten Krystallisiren.

Trennung der Yttriumelemente von den engeren Ceritoxyden mit Hülfe der Alkalidoppelsulfate gelingt nur, wenn die Ceritoxyde nicht zu sehr vorherrschen. Bei der Verarbeitung der Monazite, die bis 4 pCt. Yttrium, Erbium und besonders Ytterbium enthalten, kommt diese Methode gar nicht in Frage.

Zur Abscheidung der letzteren löst man die frisch gefällten Oxalate in starker Pottaschelösung (Soda eignet sich der Schwerlöslichkeit des Natriumoxalates wegen weniger). Entgegen den Literaturangaben lösen sich sämmtliche Elemente der Cerium- und Yttrium-Gruppe sehr leicht in concentrirten Alkalicarbonatlösungen. Giesst man diese Lösung in eine grössere Menge heissen Wassers, so fallen die Carbonate der Elemente der Cer-Gruppe zu Boden, während die Elemente der Yttriumgruppe in Lösung bleiben. Durch Säuren können sie als Oxalate, durch rohe Kalilauge als Hydrate ausgefällt und nun durch Ueberführung in Natriumdoppelsulfate weiter gereinigt werden. (Warum bisher das achtmal theurere Kaliumsulfat für diesen Zweck verwendet wurde, ist nicht einzusehen.) Auch die Löslichkeit der Yttriumelemente in Ammoniumcarbonat eignet sich weniger zur Trennung. Uebrigens ist es auch bei der Kaliumcarbonatmethode nothwendig, bald nach dem rasch erfolgten Absitzen der Ceritcarbonate zu decantiren, wenn man Verluste vermeiden will.

Freiberg, am 16. November 1900.

593. Eug. Bamberger: Ueber die Einwirkung von Nitrosobenzol auf aromatische Hydrazine.

(Eingeg. am 30. November; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Wie ich einem Referat des Chemischen Centralblatts[1]) entnehme, theilt Hr. O. Spitzer in einem in der österreichischen Chemikerzeitung erschienenen Aufsatz mit, dass Nitrosobenzol und Hydrazobenzol nach der Gleichung:

$$2C_6H_5.NH.NH.C_6H_5 + 2C_6H_5.NO = 3C_6H_5.N{:}N.C_6H_5 + 2H_2O$$

reagiren, dass also »nur Azobenzol und Wasser erhalten wird«.

Ich habe die nämliche Reaction vor bald drei Jahren untersucht, bin aber zu einem anderen Resultat gekommen. Nach meinen Beobachtungen setzen sich die genannten Stoffe quantitativ im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_5.NH.NH.C_6H_5 + C_6H_5.NO = C_6H_5.N{:}N.C_6H_5 + C_6H_5.NH.OH$$

zu Azobenzol und Phenylhydroxylamin um.

[1]) Chem. Centralblatt 1900 (II), 1108.

Eine heisse, concentrirt alkoholische Lösung von 0.7 g Nitrosobenzol wurde mit einer ebensolchen von 1.2 g Hydrazobenzol vermischt, wobei die grüne Farbe der Ersteren sofort in Orange umschlug. Nach viertelstündigem Stehen der zum Schluss mit Leitungswasser gekühlten Flüssigkeit hatten sich 0.7 g reines Azobenzol (Schmp. 67°) abgeschieden, während weitere 0.5 g desselben Körpers (Schmp. 60°)[1]) aus der stark eingeengten Mutterlauge durch Zusatz überschüssiger Salzsäure ausfällbar waren. Das Filtrat enthielt β-Phenylhydroxylamin und gab dasselbe, nachdem es mit Natriumbicarbonat alkalisirt war, an Aether ab; die Base (0.65 g) hinterblieb nach Entfernung des Lösungsmittels in fast reinem Zustand (Schmp. 78°, statt 80—81°).

$C_6H_5.N_2.C_6H_5$. Ber. 1.19 g. Gef. 1.20 g.
$C_6H_5.NH.OH$. Ber. 0.71 g. Gef. 0.65 g.

Haber und Schmidt[2]) fanden, dass sich alkoholische Lösungen von Nitrosobenzol und Hydrazobenzol bei Gegenwart von Alkalien äusserst rasch im Sinne der Gleichung:

$$2\,C_6H_5.NO + C_6H_5.NH.NH.C_6H_5 = C_6H_5.N_2O.C_6H_5 + C_6H_5.N{:}N.C_6H_5 + H_2O$$

zu Azoxy- und Azo-Benzol umsetzen. Offenbar verläuft die Reaction — dieser Ansicht sind auch die Genannten — unter den von ihnen gewählten Versuchsbedingungen in gleicher Weise wie bei mir — nur dass das zunächst erzeugte Phenylhydroxylamin unter der reactionsbeschleunigenden Wirkung des anwesenden Natrons sich momentan mit dem noch unverbrauchten Nitrosobenzol zu Azoxybenzol vereinigt. —

Auch in Bezug auf die zwischen Nitrosobenzol und Phenylhydrazin stattfindenden Vorgänge gehen Spitzer's und meine Beobachtungen auseinander. Spitzer fand die Reaction nach der Gleichung:

$$2\,C_6H_5.N_2H_3 + 2\,C_6H_5.NO = 2\,C_6H_6 + 2\,N_2 + C_6H_5.N_2.C_6H_5 + 2\,H_2O$$

ablaufend, während Büsdorf und ich aus Phenylhydrazin und Nitrosobenzol Phenylazohydroxyanilid und Phenylhydroxylamin erhielten[3]):

$$2\,C_6H_5.NO + C_6H_5.NH.NH_2 = C_6H_5.N{:}N.\underset{OH}{N}.C_6H_5 + C_6H_5.NH.OH$$

[1]) Der etwas zu niedrige Schmelzpunkt dieser zweiten Fraction ist vielleicht durch ganz geringe Mengen beigemischten Azoxybenzols bedingt.

[2]) Zeitschr. für phys. Chem. 32, 280.

[3]) Diese Berichte 29, 103. Walther (Journ. f. prakt. Chem. 52, 144) erhielt Anilin, Mills (diese Berichte 28, Ref. 982) Azobenzol wie Spitzer.

Nach früheren Darlegungen[1]) setzt sich der Process wahrscheinlich aus zwei Phasen zusammen: zuerst aldolartige Vereinigung der reagirenden Stoffe:

$$C_6H_5.NO + H.NH.NH.C_6H_5 = C_6H_5.\underset{\underset{OH}{|}}{N}.NH.NH.C_6H_5,$$

dann Zerfall der Hydrazoverbindung in den Azokörper und Wasserstoff, welch' Letzterer zur Umwandelung einer zweiten Molekel Nitrosobenzol in Phenylhydroxylamin verbraucht wird:

$$C_6H_5.\underset{\underset{OH}{|}}{N}.NH.NH.C_6H_5 = C_6H_5.\underset{\underset{OH}{|}}{N}.N{:}N.C_6H_5 + H_2$$

$$C_6H_5.NO + H_2 = C_6H_5.NH.OH.$$

In analoger Weise haben Büsdorf und ich aus Nitrosobenzol und *p*-Tolylhydrazin *p*-Tolylazohydroxyanilid (Schmp. 130—131°) und Phenylhydroxylamin, aus *p*-Nitrosotoluol und Phenylhydrazin aber Phenylazohydroxy-*p*-toluid (Schmp. 123.5—124°) und *p*-Tolylhydroxylamin erhalten:

$$2C_6H_5.NO + C_6H_4(CH_3).NH.NH_2 \rightarrow C_6H_5.\underset{\underset{OH}{|}}{N}.NH.NH.C_6H_4(CH_3)$$

$$\rightarrow C_6H_5.\underset{\underset{OH}{|}}{N}.N{:}N.C_6H_4(CH_3) + C_6H_5.NH.OH,$$

$$2C_6H_4.(CH_3).NO + C_6H_5.NH.NH_2 \rightarrow C_6H_4(CH_3).\underset{\underset{OH}{|}}{N}.NH.NH.C_6H_5$$

$$\rightarrow C_6H_4(CH_3).\underset{\underset{OH}{|}}{N}.N{:}N.C_6H_5 + C_6H_4(CH_3).NH.OH.$$

Ein Arylhydrazin, $Ar.NH.NH_2$, und ein Nitrosoaryl, $Ar'.NO$, setzen sich demnach um zu

$$Ar'.\underset{\underset{OH}{|}}{N}.N{:}N.Ar + Ar'.NH.OH.$$

Ueber die Einwirkung von Nitrosoarylen auf asymmetrisch alkylirte Arylhydrazine ist schon früher von Bamberger und Stiegelmann berichtet worden[1]).

Vermuthlich werden die Differenzen in den Beobachtungen von Spitzer und mir auf Verschiedenheit der Versuchsanordnung zurückführbar sein; welcher Art die von Ersterem gewählte war, ist dem kurzen Referat des Centralblatts nicht zu entnehmen.

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

[1]) Diese Berichte 32, 3554.

584. Eug. Bamberger und Ernst Rüst: Isodiazotirung von Arylaminen.

(Eingeg. am 30. November; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Der Eine von uns hat vor mehreren Jahren[1]) gezeigt, dass bei der Diazotirung des Anilins zunächst Isodiazobenzol entsteht, welches sich nachträglich unter der Einwirkung von Wasserstoffionen in das Diazoniumsalz umwandelt.

Die im Folgenden mitgetheilten Versuche beweisen, dass aromatische Basen auch bei der »alkalischen Diazotirung«, d. h. bei der Behandlung mit Nitritestern und Natriumäthylat in Isodiazotate übergehen:

$$C_6H_5.NH_2 + C_5H_{11}O.NO + NaOC_2H_5 = C_6H_5.N_2.ONa + C_5H_{11}.OH + C_2H_5.OH,$$

dass also auch die Atomgruppirung $\begin{matrix} CH \\ \| \\ C.NH_2 \end{matrix}$ der Claisen'schen Nitritreaction zugänglich ist — ein schon von Claisen[2]) selbst erwartetes und als weitere Stütze der Henrich-Thiele'schen Anschauungen über Doppelbindungen zu betrachtendes Resultat. Normale Diazotate treten bei der Reaction nicht auf.

Isodiazotirung des Anilins.

Eine Mischung von 10 g Anilin, 10 g Alkohol und 12.5 g frisch destillirtem Amylnitrit wurde einer Lösung von 2.5 g Natrium in 42 g absolutem Alkohol hinzugefügt und anderthalb Stunden im Sieden erhalten. Nach 30 Minuten war die Bildung von Isodiazotat mit aller Schärfe constatirbar; normales Diazotat liess sich in keinem Stadium des Versuches nachweisen. Nach der angegebenen Zeit wurde die zuvor mit 10 Tropfen doppeltnormaler Natronlauge versetzte Flüssigkeit durch Destillation vom grössten Theil des Alkohols befreit, mit Wasser verdünnt und zur Entfernung des noch reichlich vorhandenen Anilins 11—12 Mal ausgeäthert[3]). Die Lösung wurde nun halbirt; der eine Theil diente zur Darstellung von Phenylazo-β-naphtol (von welchem 1.1 g[4]) isolirt wurden), der andere Theil zur Abscheidung des Isodiazobenzolkaliums. Es fiel aus der stark eingeengten Flüssigkeit auf Zusatz concentrirter Lauge aus und

[1]) Diese Berichte 27, 1948. [2]) Ann. d. Chem. 287, 371.

[3]) Auch der Rückstand der letzten Extraction kuppelte nach dem Diazotiren noch merkbar mit alkalischem α-Naphtol, was jedenfalls auf Hydrolyse des Isodiazosalzes zurückzuführen ist, denn ein nach Schraube-Schmidt hergestelltes Vergleichspräparat verhielt sich bei gleichartiger Behandlung ebenso.

[4]) Die Ausbeute ist wahrscheinlich sehr verbesserungsfähig.

erschien nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol-Aether in den bekannten, perlmutterglänzenden, weissen Blättchen.

Um dem Einwand zu begegnen, dass sich das Anilin mit dem Amylnitrit zunächst zu Phenylazoanilid (Diazoamidobenzol) umsetze und dass dieses nachträglich durch das Aethylat zum Isodiazosalz verseift werde, haben wir 8 g Phenylazoanilid mit der Lösung von 1 g Natrium in 25 ccm absolutem Alkohol eine halbe Stunde auf kochendem Wasserbade erwärmt, ohne eine merkliche Reaction constatiren zu können. Von den 8 g wurden 7.7 g in reinem Zustand (Schmp. 98°) zurückerhalten. Beim Ansäuern der wässrigen (vom Alkohol befreiten), mit β-Naphtol versetzten Lösung schieden sich nur Spuren rother Flöckchen ab. Bei einem zweiten Versuch (4 g Phenylazoanilid, 0.5 g Natrium, 13 g Alkohol, zweistündiges Erhitzen) fiel beim Ansäuern der wieder in derselben Weise behandelten Flüssigkeit überhaupt nichts aus.

In analoger Weise wurden *p*-Toluidin und *p*-Chloranilin mit Amylnitrit und Aethylat in die Isodiazotate verwandelt, welche beide Male als solche in krystallisirter Form zur Abscheidung kamen. Die Versuchsanordnung war auch hier derartig, dass die Flüssigkeit vom Beginn des Versuchs bis zum Schluss dauernd alkalisch war. Das parachlorirte Isodiazobenzolkalium fiel zunächst als Oel aus, konnte aber durch wiederholtes Auflösen in absolutem Alkohol und Ausfällen mit Aether zur Krystallisation gebracht werden.

Bei zwei weiteren, aromatischen Basen — beim *p*-Bromanilin und *o*-Toluidin — haben wir uns durch Farbreactionen überzeugt, dass auch sie durch Amylnitrit und Natriumäthylat isodiazotirt werden. Die am Eingang der Mittheilung stehende Gleichung dürfte also überhaupt für primäre Aminbasen der aromatischen Reihe gültig sein — wofern nicht sterische Hemmungen ihrer Realisirung im Wege stehen. Das scheint z. B. beim Mesidin der Fall zu sein, welches wir nach unserer Methode vergeblich zu isodiazotiren versucht haben; auch auf anderem Wege (durch Behandlung des Diazomesitylens mit Kali) scheint sich Mesidin nicht in das Isodiazotat überführen zu lassen.

Einige Versuche, Anilin mittels Aethylnitrat und Natriumäthylat in Diazobenzolsäure (Phenylnitramin) zu verwandeln, waren von keinem Erfolg begleitet. Ebenso wenig gelang es uns, aus Methylamin oder Benzylamin mit Amylnitrit und Aethylat aliphatische Diazokohlenwasserstoffe, $R.CH<\overset{N}{\underset{N}{\vdots}}$, herzustellen.

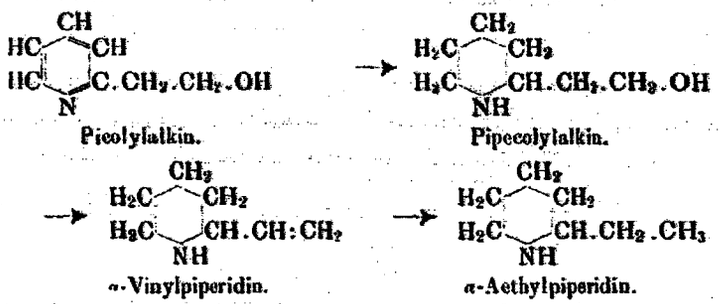
Zürich. Analyt.-chem. Laboratorium des eidgenöss. Polytechnicums.

585. A. Lipp. Ueber eine neue Bildungsweise des α-Aethylpiperidins und über seine Eigenschaften.

(Eingegangen am 30. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Wolffenstein.)

Wird nach Ladenburg[1]) Pyridin mit Aethyljodid einige Zeit auf 320° erhitzt, so entstehen neben einander die jodwasserstoffsauren Salze von α- und γ-Aethylpyridin. Die daraus freigemachten Basen wurden zunächst durch fractionirte Destillation und hierauf mittels der Goldsalze getrennt und in alkoholischer Lösung mit Natrium der Reduction unterworfen. Auf diese Weise gelangte Ladenburg zum α- und γ-Aethylpiperidin. Später[2]) stellte er das α-Aethylpiperidin nochmals auf gleichem Wege in reinerem Zustande dar. Ferner erhielt er es durch Reduction des Vinylpyridins[3]). Auch das N-Methyl-α-äthylpiperidin stellte er bei dieser Gelegenheit dar.

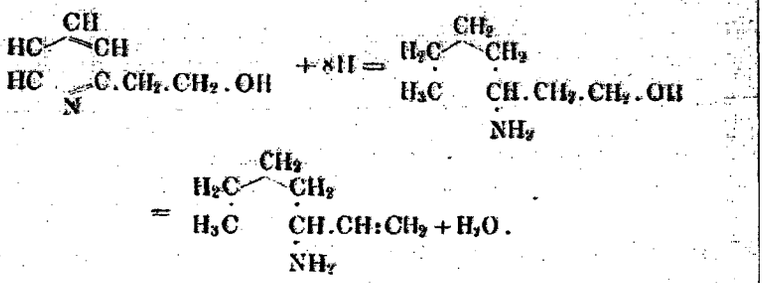
Vor einigen Jahren machte ich[4]) die Beobachtung, dass bei der Reduction des Picolylalkins, des Einwirkungsproductes von Formaldehyd auf Picolin, in alkoholischer Lösung mit metallischem Natrium neben Pipecolylalkin, wie auch Ladenburg[5]) schon andeutete, eine leichter flüchtige Base entstehe. Dieselbe hatte die Zusammensetzung des Aethylpiperidins. Man könnte im Voraus erwarten, dass das bei diesem Process sich bildende Natriumalkoholat bei der eingehaltenen höheren Temperatur wasserabspaltend wirke, und dass entweder α-Vinylpiperidin oder α-Aethylpiperidin entstehe, wie es folgende Schemata veranschaulichen:



Auch das Picolylalkin könnte unter dem Einfluss des Natriumäthylats Wasser verlieren und zunächst Vinylpyridin liefern, das dann gleichfalls durch Natrium und Alkohol in Aethylpiperidin hätte verwandelt werden können. Die bei der Analyse der gewonnenen Base erhaltenen Zahlen schlossen die Bildung von Vinylpiperidin aus; die-

[1]) Ann. d. Chem. 247, 13. [2]) Diese Berichte 31, 290.
[3]) Ann. d. Chem. 301, 128. [4]) Ann. d. Chem. 294, 135.
[5]) Diese Berichte 22, 2583 (b).

selben stimmten, wie schon erwähnt, auf Aethylpiperidin, allein das daraus dargestellte Platinsalz stimmte, besonders in dem Schmelzpunkt, nicht mit dem von Ladenburg beschriebenen überein. Ferner zeigte die damals von mir nicht in ganz reinem Zustande erhaltene Base beim Behandeln mit Jodmethyl und Aetzkali ein Verhalten, wie es nur einer primären Base, nicht aber dem secundären Aethylpiperidin zukommen konnte. Diese Beobachtungen verleiteten mich zu der Ansicht, dass bei der Reduction des Picolylalkins unter den eingehaltenen Bedingungen Aufspaltung des Ringes und Austritt von Wasser stattfinde, etwa entsprechend den folgenden Formeln:



Neuerdings stellte ich diese leicht flüchtige Base in grösserer Menge und in reinem Zustande dar. Ihr Platinsalz zeigte aber dasselbe Verhalten, wie ich es früher gefunden hatte, und unterschied sich in seinem Schmelz- bezw. Zersetzungs-Punkt wesentlich von dem von Ladenburg aus dem Aethylpiperidin gewonnenen und beschriebenen Platinsalz. Die genauere Untersuchung ergab aber unzweifelhaft, dass α-Aethylpiperidin vorlag.

Es findet also bei der Reduction des Picolylalkins in alkoholischer Lösung mit Natrium, wenigstens der Hauptmenge nach, keine Sprengung des Kohlenstoff-Stickstoff-Ringes statt, und die dabei entstehende, leicht flüchtige Base ist vorzugsweise Aethylpiperidin. Nebenbei entstehen in geringer Menge auch noch andere, leicht flüchtige Basen, deren Natur bisher nicht ermittelt wurde. Dem Platinsalz des α-Aethylpiperidins kommt daher nicht der von Ladenburg angegebene Schmelz- bezw. Zersetzungs-Punkt zu.

Das Aethylpiperidin entsteht bei dieser Reduction stets in constanter Menge, sofern absoluter Alkohol dabei verwendet wird. Mit der Zunahme des Wassergehaltes im Alkohol sinkt die Ausbeute an leicht flüchtigen Basen und ist schon bei Anwendung von etwa 94-volumprocentigem Alkohol eine äusserst geringe.

Die Reduction des Picolylalkins wurde nach den Angaben von Ladenburg[1]) vorgenommen. Wird nach Beendigung derselben der

[1]) Ann. d. Chem. 301, 129.

Alkohol abdestillirt, so gehen mit den Alkoholdämpfen leicht flüchtige Basen über. Die alkoholischen Destillate wurden mit Salzsäure angesäuert und abgedampft, aus dem Rückstand mit Aetzkali die Basen freigemacht und nach dem Trocknen mit Aetzkali wiederholt der fractionirten Destillation unterworfen.

Die weitaus grösste Menge bildet das Aethylpiperidin. Es siedet bei 142—143° unter 719 mm Barom. (Quecksilberfaden ganz im Dampf), und stellt eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von durchdringendem, piperidinähnlichem Geruche dar. Sein specifisches Gewicht bei 0°, auf Wasser von 0° bezogen, beträgt 0.8651 g. In Wasser löst es sich in etwa dem 20-fachen Volumen; bei Handwärme trübt sich die gesättigte Lösung. In schwefelsaurer Lösung entfärbt die Base schwache Permanganatfärbung bei gewöhnlicher Temperatur erst nach etwa ½-stündiger Einwirkung. Sie bildet mit Salzsäure weisse Nebel und wirkt kräftig auf Curcumapapier. Ihr Verhalten ist das einer secundären Base; sie liefert ein Nitrosamin und ein Benzolsulfamin, lässt sich methyliren und in ein Jod- und Chlor-Methylat überführen. Wie zu erwarten, ist sie inactiv.

Salzsaures Salz, $C_7H_{14}NH.HCl$. Verdunstet seine wässrige Lösung an der Luft, so bilden sich flache, durchsichtige Prismen bis Nadeln, die luftbeständig sind. Getrocknet, schmilzt es bei 181—182°; beim erstmaligen Schmelzen sintert es schon vorher zusammen, welche Erscheinung sich bei wiederholtem Schmelzen nicht mehr zeigt.

Platinsalz, $(C_7H_{14}NH.HCl)_2PtCl_4$. Setzt man zu der ziemlich concentrirten, heissen Lösung des salzsauren α-Aethylpiperidins die entsprechende Menge von Platinchlorid, so scheiden sich beim Erkalten orangerothe, nadel- bis prismen-förmige Krystalle ab. In kaltem Wasser ist es schwer, in heissem bedeutend leichter löslich; in 96-procentigem Alkohol löst es sich in der Kälte sehr schwer, etwas leichter in der Hitze. Beim Verdunsten seiner wässrigen Lösung bilden sich lebhaft glänzende, schief abgeschnittene, verwachsene Prismen. Es schmilzt unter lebhafter Gasentwickelung bei 208—210°. Ein Platinsalz von dem gleichen Verhalten wurde auch aus der Base gewonnen, die ich aus dem Benzolsulfonäthylpiperidin abschied. Ladenburg giebt den Schmelzpunkt des Chloroplatinats vom α-Aethylpiperidin bei 180°, früher bei 178° an.

Goldsalz, $C_7H_{14}NH.HCl.AuCl_3$. Dasselbe bildet gelbe, nadelförmige bis prismatische Krystalle, die meistens kreuzförmig verwachsen sind. Es ist schwer in kaltem, viel leichter in heissem Wasser löslich. Bei 129—130° schmilzt es und bei 155—160° tritt Zersetzung unter Gasentwickelung ein.

Das Quecksilbersalz ist leicht löslich.

Pikrat, $C_7H_{14}NH.C_6H_2(NO_2)_3OH$. Versetzt man eine ätherische Pikrinsäurelösung mit einer ebensolchen von Aethylpiperidin, so scheiden sich beim Verdunsten des Aethers schöne, gelbe, glasglänzende Nadeln aus, die bei 133° schmelzen, mitunter bilden sich hierbei auch ziemlich gut ausgebildete, tafelförmige Krystalle. Das Pikrat ist ziemlich schwer in kaltem Wasser und in Aether, leichter in heissem Wasser und in Alkohol löslich. Aus der wässrigen Lösung krystallisirt es in Prismen aus.

Nitrosoverbindung, $C_7H_{14}N.NO$. Sie entsteht, wenn man die wässrige Lösung des salzsauren Aethylpiperidins mit Natriumnitrit auf 70—80° erwärmt. Dieselbe bildet ein gelbliches Oel von charakteristischem Geruch. Ihr Siedepunkt liegt bei 231—232° unter 727 mm Druck. In Wasser ist die Verbindung sehr schwer, leicht in Aether löslich. Sie giebt die Liebermann'sche Reaction.

Benzolsulfon-α-Aethylpiperidin, $C_7H_{14}N.SO_2.C_6H_5$. Ich erhielt diese Verbindung als Nebenproduct bei der Darstellung des *N*-Methyl-α-Aethylpiperidins. Das Gemisch desselben mit unverändertem Aethylpiperidin wurde mit Benzolsulfochlorid und Kalilauge geschüttelt und schliesslich erwärmt, bis alles Sulfochlorid zersetzt war. Aus der angesäuerten Lösung lässt sich dann das Benzolsulfon-α-äthylpiperidin mit Aether ausschütteln. Man erhält es zunächst als dickliches Oel, das aber allmählich erstarrt. Aus wässrigem Alkohol krystallisirt es in wasserklaren, glasglänzenden Blättchen oder Tafeln. In kaltem Wasser ist es unlöslich. Beim Erhitzen mit Wasser schmilzt es und löst sich darin, wenn auch nur in sehr geringer Menge, auf. In Aether ist es leicht, schwierig in kaltem Alkohol löslich. Bei 64—65° schmilzt es glatt zu einer farblosen Flüssigkeit. Bei 1- bis 2-stündigem Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 150—160° wird es in Benzolsulfosäure und salzsaures Aethylpiperidin gespalten. Auf diese Weise gelingt es leicht, vollständig reines Aethylpiperidin zu gewinnen.

Die **Methylirung des Aethylpiperidins** nahm ich sowohl mit Jodmethyl, als auch durch Kochen mit einer Lösung von methylschwefelsaurem Kalium vor. In beiden Fällen bleibt ein Theil der secundären Base unverändert, während ein anderer Theil in die Ammoniumbase übergeht. Mit Hülfe von Benzolsulfochlorid lässt sich das *N*-Methyl-α-äthylpiperidin von dem unveränderten Aethylpiperidin leicht trennen.

***N*-Methyl-α-Aethyl-Piperidin**, $C_7H_{14}N.CH_3$. Diese Base bildet eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von piperidinähnlichem Geruch. Siedepunkt 153.5—154.5° bei 730 mm Barometerstand (Quecksilberfaden ganz im Dampf); spec. Gewicht 0.8541 bei 0°, auf Wasser von 0° bezogen. In Wasser ist sie ziemlich schwer löslich, etwa in dem 100-fachen Volumen. Die kalt gesättigte Lösung

trübt sich beim Erwärmen. Beim Aufbewahren verändert sich die Base; gegen Kaliumpermanganat ist sie viel weniger beständig als das Aethylpiperidin.

Ihr salzsaures Salz bleibt beim Abdampfen als weisse, strahlige Masse zurück, die sehr hygroskopisch ist. Aus der absolut-alkoholischen Lösung krystallisirt es in langen Nadeln, aus, die getrocknet bei 153—154° schmelzen.

Goldsalz, $C_7H_{14}N(CH_3).HCl.AuCl_3$. Es bildet gelbe, nadelförmige Krystalle mit lebhaftem Glanz. In kaltem Wasser ist es schwer, leichter in heissem löslich. Ziemlich leicht löst es sich in kaltem Alkohol. Sein Schmelzpunkt liegt bei 118—119°.

Das Platinsalz, $[C_7H_{14}N(CH_3).HCl]_2PtCl_4$, krystallisirt schwierig. Meistens erhält man es beim Verdunsten der wässrigen Lösung als dicken Syrup. Aus alkoholischer Lösung kann man es in kleinen, warzig verwachsenen Nädelchen erhalten. Der Schmelzpunkt ist kein glatter. Einmal im festen Zustande abgeschieden, ist es in kaltem Wasser mässig leicht, in Alkohol ziemlich schwer löslich.

Quecksilbersalz, $C_7H_{14}N(CH_3).HCl.6HgCl_2$. Versetzt man die heisse, ziemlich verdünnte Lösung des salzsauren Salzes der Base mit Quecksilberchloridlösung, so bilden sich beim Erkalten lebhaft glänzende, kleine, rhomboëdrische Krystalle von obiger Zusammensetzung. In kaltem Wasser ist das Salz ziemlich schwer, leichter in heissem löslich. Es schmilzt nicht ganz glatt bei 202—205° zu einer farblosen Flüssigkeit.

Pikrat, $C_7H_{14}N(CH_3).C_6H_2(NO_2)_3OH$. Aus der ätherischen Lösung scheidet es sich in kleinen, gelben Nädelchen ab. Aus heissem Wasser schiesst es in langen, stark glänzenden Nadeln an, die bei 175—176° zu einer gelben Flüssigkeit schmelzen. In kaltem Wasser und Alkohol ist es ziemlich schwer, viel leichter aber bei höherer Temperatur löslich.

Chlormethylat. Das zunächst als Nebenproduct bei der Darstellung des *N*-Methyl-α-äthylpiperidins erhaltene Jodmethylat wurde in das Chlormethylat übergeführt. Beim Verdunsten seiner Lösung in absolutem Alkohol über Schwefelsäure bilden sich nadelförmige Krystalle, die sehr hygroskopisch sind. Bei kurzem Stehen an der Luft zerfliessen sie vollständig. Das Chlormethylat zersetzt sich bei etwa 200° unter Schmelzen und Gasentwickelung in Methylchlorid und *N*-Methyl-α-äthylpiperidin, was durch Ueberführung des Letzteren in das Goldsalz und das Pikrat constatirt wurde.

Goldsalz des Chlormethylats, $C_7H_{14}N(CH_3)_2Cl.AuCl_3$. Aus der heissen, wässrigen Lösung scheidet sich dasselbe in dünnen, stark glänzenden Blättchen von gelber Farbe aus. Es schmilzt bei 245° unter Gasentwickelung, sintert aber schon von 240° an zusammen.

In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, viel leichter löst es sich in heissem Wasser und in kaltem Alkohol.

Platinsalz des Chlormethylats, $[C_7H_{14}N(CH_3)_2Cl]_2.PtCl_4$. Aus der heissen, wässrigen Lösung erhält man diese Verbindung beim Erkalten in kleinen, oktaëdrischen Krystallen von orangerother Farbe. Es ist sehr schwer in kaltem, bedeutend leichter in heissem Wasser löslich. In kaltem und heissem Alkohol ist es fast unlöslich. Zwischen 240° und 245° zersetzt es sich unter Gasentwickelung, ohne dass Schmelzen eintritt.

In nachstehender Tabelle sind die wichtigsten Eigenschaften des α-Aethylpiperidins und seines Methylderivates, sowie einiger Salze derselben, soweit sie von Ladenburg sowohl, als auch von mir beobachtet wurden, zusammengestellt.

	Ladenburg	Lipp
	α-Aethylpiperidin.	
Siedepunkt	141—143°.	142—143° bei 719 mm Druck (corr.)
Spec. Gewicht bei 0°	0.8666.	0.8651.
Chlorhydrat	Schmp. 178—181°.	Schmp. 181—182°.
Platinsalz	Schmp. 189° (Zersetzp. 191°).	Schmp. und Zersetzp. 208—210°.
Goldsalz	Schmp. 129—130°.	Schmp. 129—130°.
	N-Methyl-α-Aethylpiperidin.	
Siedepunkt	150—151.5°.	153.5—154.5° bei 720 mm Druck (corr.)
Spec. Gewicht bei 0°	0.8515.	0.8541.
Chlorhydrat	Zerfliesslich.	Zerfliesslich.
Platinsalz	Nicht krystallinisch erh.	Schmp. 153—154°. Schwer krystallisirbar.
Goldsalz	Schmp. 122—123°.	Schmp. 118—119°.
Quecksilbersalz	Würfelähnliche rhomboëdrische Krystalle.	Eben-o. Schmp. 202—205°.

Daraus ist ersichtlich, dass die von Ladenburg und mir dargestellten Verbindungen bis auf das Platinsalz des Aethylpiperidins in ihren wesentlichen Eigenschaften übereinstimmen. Es ist daher die bei der Reduction des Picolylalkins mit Natrium und absolutem Alkohol erhaltene, leicht flüchtige Base α-Aethylpiperidin. Auch das übrige, im Vorhergehenden beschriebene Verhalten der Base bestätigt diese Annahme. Der Schmelz- bezw. Zersetzungs-Punkt des Platinsalzes dieser Base war bisher nicht richtig angegeben. Dieser Umstand gab leider zu einer Reihe zeitraubender Arbeiten Anlass.

Hrn. R. Wimmer, welcher mich bei einem Theil derselben mit Eifer und Geschick unterstützte, möchte ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank aussprechen.

Ausführlichere Mittheilungen werden seiner Zeit anderen Orts folgen.

München, den 29. November 1900.

Gasanalytisches Laboratorium der technischen Hochschule.

586. Rudolph Fittig: Ueber die polymere Phenylisocrotonsäure.

(Eingegangen am 1. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Ruff.)

Bei der Fortsetzung meiner Untersuchungen über die Umlagerungen ungesättigter Säuren lag es mir daran, das Verhalten der Phenylisocrotonsäure gegen verdünnte Salzsäure von verschiedenen Concentrationen kennen zu lernen. Hr. Karl Hadorff hat unter meiner Leitung eine Anzahl von Versuchen in dieser Richtung ausgeführt und dabei gefunden, dass schon beim Kochen mit recht verdünnter Salzsäure (1 Volumen käuflicher concentrirter Säure und 3 Volumen Wasser) eine Umwandlung der $\beta\gamma$-ungesättigten Säure in das isomere Phenylbutyrolacton stattfindet. Diese Umwandlung ist aber keine vollständige, sie erreicht ihr Ende, sobald 65 pCt. der Säure in das Lacton übergegangen sind. Es bildet sich ein Gleichgewichtsverhältniss zwischen den beiden Verbindungen, welches nicht überschritten werden kann, denn genau das gleiche Verhältniss stellt sich her, wenn man reines Phenylbutyrolacton unter den gleichen Bedingungen mit dieser verdünnten Salzsäure kocht. Bei beiden Versuchen wurde 6 Stdn. am Rückflusskühler in gelindem Sieden gehalten.

Wendet man stärkere Salzsäure an, so wird dieses Gleichgewichtsverhältniss kaum geändert; aber schon als ein Gemisch von 1 Volumen concentrirter Salzsäure mit 2 Volumen Wasser benutzt wurde, beobachteten wir, dass das Product ausser den beiden isomeren Verbindungen noch eine kleine Menge einer in Wasser und Aether sehr schwer löslichen Säure enthielt, und diese entstand in erheblich grösserer Quantität als ein Gemisch von gleichen Volumen Salzsäure und Wasser angewandt wurde. Es war verhältnissmässig leicht, diese Säure zu isoliren und durch Umkrystallisiren aus heissem verdünntem Alkohol zu reinigen. Sie bildete dann silberglänzende Blättchen, die bei 179° ohne Zersetzung schmolzen, und erwies sich als identisch

mit der »polymeren Phenylisocrotonsäure«, welche ich früher[1]) schon mehrmals unter Händen gehabt, aber nicht eingehender studirt habe. Wir haben jetzt die Gelegenheit benutzt, diese Säure etwas genauer kennen zu lernen. Dass sie die gleiche empirische Zusammensetzung hat wie die Phenylisocrotonsäure, wurde von Neuem bestätigt. Die Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung in Eisessig ergab das doppelte des Molekulargewichts der Phenylisocrotonsäure, also die Formel $C_{20}H_{20}O_4$. Sie ist aber nicht, wie wir früher glaubten, zweibasisch, sondern eine einbasische Lactonsäure. Beim Titriren mit $^1/_{10}$-n.-Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur und beim Neutralisiren mit kohlensaurem Calcium oder Baryum wird nur ein Wasserstoffatom ersetzt. Der Lactonring wird sogar nicht sehr leicht aufgespalten, aber wir haben auch die Salze der entsprechenden zweibasischen Oxysäure $C_{20}H_{22}O_5$ dargestellt und analysirt.

Ihrer Zusammensetzung nach ist diese Säure also durch Aneinanderlagerung von einem Molekül Phenylisocrotonsäure und einem Molekül Phenylbutyrolacton gebildet. Es ist schwer, sich ein Bild davon zu machen, wie diese ungleich constituirten Moleküle zusammentreten können, aber da in dem Reactionsgemisch unter allen Umständen — gleichgültig ob man das Lacton oder die Phenylisocrotonsäure als Ausgangsmaterial wählt — immer beide Verbindungen neben einander vorhanden sind, so kann die polymere Säure auch aus jeder derselben allein entstanden sein. Es war aber auch noch möglich, dass beim Zusammentreten der Benzolrest sich betheiligte, wie ich das ja früher bei der Polymerisirung der Atropasäure zu Isatropasäure nachgewiesen habe. Um darüber Aufschluss zu erhalten, haben wir die polymere Säure mit Chromsäuregemisch oxydirt. Sie liefert dabei fast nur Benzoësäure. Die Benzolreste C_6H_5 sind also intact geblieben. Als intermediäres Product aber erhielten wir bei diesen Versuchen eine verhältnissmässig kleine Menge einer Säure $C_{20}H_{20}O_5$, welche in Wasser sehr wenig, in den meisten anderen Lösungsmitteln aber leicht löslich ist, aus verdünnter Essigsäure in glänzenden langen Prismen krystallisirt und ohne Zersetzung bei 132° schmilzt. Diese Säure, welche also nur ein Sauerstoffatom mehr enthält, als die polymere Säure, ist eine zweibasische Ketonsäure. Sie lässt sich mit Natriumamalgam glatt und quantitativ in die polymere Säure zurückverwandeln.

Daraus folgt, dass in derjenigen Hälfte des Moleküls der polymeren Säure, welche den Lactonring enthält, noch die Bindung

$$C_6H_5.\underset{\displaystyle O}{\underset{|}{C}}H.\overset{\cdot\cdot}{C}.\overset{\cdot\cdot}{\underset{|}{C}}O$$

[1]) Ann. d. Chem. 227, 258; 256, 75.

vorhanden sein muss; denn nur wenn an dem γ-Kohlenstoffatom noch ein Wasserstoffatom vorhanden ist, kann durch glatte Aufnahme von einem Sauerstoffatom eine solche Ketonsäure gebildet werden. Dadurch aber ist die Constitution der merkwürdigen polymeren Säure noch nicht völlig aufgeklärt, weil auch, wenn dieser Bedingung genügt wird, die Vereinigung der beiden einfachen Moleküle noch auf mehrfache Weise erfolgt sein kann. Weitere Versuche werden darüber wahrscheinlich klaren Aufschluss geben.

Einstweilen möchte ich nur darauf aufmerksam machen, dass der chemische Process bei dieser Polymerisirung ein ganz anderer ist, als bei der Umwandlung der Atropasäure in Isatropasäure und ebenfalls ein ganz anderer, als bei den sehr interessanten Polymerisirungen ungesättigter Säuren, welche von Pechmann in dem mir soeben zugegangenen Heft dieser Berichte (99, 3323) beschreibt.

---

587. H. Apitzsch: Ueber die Einwirkung von Nitrosacylaminen auf primäre Basen.

(Mittheilung aus dem Pharmaceut.-chem. Institut der Universität Erlangen.)

(Eingeg. am 3. December; mitgeth. in d. Sitzung von Hrn. R. Wolffenstein.)

In ihren Mittheilungen über das Verhalten der sulfnitrosaminsauren Alkalisalze gegen Alkohole und primäre Amine hatten bereits C. Paal und Lowitsch[1]), sowie C. Paal und Deybeck[2]) auf das analoge Verhalten der Nitrosacylamine gegen Alkohol, resp. gegen primäre Basen, nämlich die Bildung entsprechender Aether, resp. secundärer Basen, hingewiesen. Die Reaction wurde später von C. Paal und mir genauer studirt[3]). Während die Isolirung der Aether verhältnissmässig leicht ist, wie auch H. v. Pechmann[4]) bei der Reaction zwischen Nitrosobenzoylbenzylamin und Aethylalkohol gezeigt hat, bot die Reindarstellung der gebildeten secundären Amine in Folge schwer zu entfernender Nebenproducte erhebliche Schwierigkeiten. So war es uns (l. c.) trotz zahlreicher Versuche nicht gelungen, aus dem Reactionsproduct zwischen Benzylnitrosacetamid und Allylamin das erwartete Benzylallylamin analysenrein zu erhalten. Der erhaltene Körper erwies sich zwar nach seinem Verhalten gegen salpetrige Säure als secundäre Base, doch gestattete die geringe Ausbeute keine genügende Reinigung.

Auch spätere Versuche, mit Hülfe von Benzoylchlorid die secundäre Base einwandsfrei zu identificiren, misslangen.

---

[1]) Diese Berichte 30, 869.
[2]) Diese Berichte 30, 880.
[3]) Diese Berichte 32, 78.
[4]) Diese Berichte 31, 2640.

Besseren Erfolg hatte ich, als ich an Stelle des nicht krystallisirenden Benzylnitrosacetamids das von H. v. Pechmann (l. c.) zuerst dargestellte Nitrosobenzoylbenzylamin, $C_6H_5.CH_2.N<^{NO}_{CO.C_6H_5}$, das sich leicht in genügender Reinheit erhalten lässt, auf primäre Basen, und zwar aromatische, wie Anilin und *p*-Toluidin, einwirken liess. War zwar auch hierbei die Ausbeute an secundären Basen sehr gering, so liessen sich dieselben doch einwandsfrei in Gestalt ihrer Nitrosamine, resp. nach der Methode von Hinsberg mit Benzolsulfochlorid als Benzolsulfonamide identificiren.

Die Reaction dürfte in der Hauptsache nach der Gleichung

$$C_6H_5.CH_2.N<^{NO}_{CO.C_6H_5} + 2\,R.NH_2 = C_6H_5.CH_2.NH.R + N_2 + R.NH.CO.C_6H_5 + H_2O$$

verlaufen. Jedenfalls wurden ausser den secundären Basen, Benzylanilin resp. Benzyltoluidin, grosse Mengen Benzanilid bezw. Benzoyltoluidin neben Benzoësäure erhalten. Ausserdem traten stets mehr oder weniger grosse Mengen indifferenter, öliger Substanzen auf, die wohl Gemische höherer Kohlenwasserstoffe darstellten, einer genaueren Untersuchung aber in Folge der Unmöglichkeit, sie zum Krystallisiren zu bringen oder sie durch wiederholt fractionirte Destillation im Vacuum von einander zu trennen, widerstanden.

Man konnte erwarten, dass das Nitrosobenzoylbenzylamin in derselben Weise auch mit Phenylhydrazin unter Bildung von Benzylphenylhydrazin reagiren würde. Das Reactionsproduct erwies sich als *sym.*-Benzoylphenylhydrazin, Anilin, Ammoniak, Benzoësäure und freier Stickstoff, indessen liess sich *sym.*- oder *asym.*-Benzylphenylhydrazin nicht nachweisen. Vielleicht darf man die Bildung von Ammoniak und Anilin auf intermediär gebildetes, an sich leicht zersetzliches Benzylphenylhydrazin zurückführen, welches unter dem reducirenden Einfluss des überschüssigen Phenylhydrazins in dieser Weise Spaltung erleidet. Im Uebrigen ist nach Michaelis und Philips[1]) das *asym.*-Benzylphenylhydrazin nicht unzersetzt flüchtig und spaltet beim Erhitzen leicht Ammoniak ab. Bei der Zersetzung dürfte dann der Benzylrest Gelegenheit zur Bildung indifferenter Körper, die sich reichlich nachweisen, aber, wie bei der Einwirkung der Nitrosoverbindung auf Anilin resp. Toluidin, nicht weiter charakterisiren liessen, geben.

Allylamin und auch Amylamin reagiren mit Nitrosobenzoylbenzylamin bereits in der Kälte in ätherischer Lösung lebhaft. Bei der Einwirkung von Anilin, Toluidin und Phenylhydrazin bedarf es höherer Temperatur.

[1]) Ann. d. Chem. 252, 288.

Da die genannten Basen auch in siedendem Aether nicht mit dem Nitrosacylamin reagiren, Alkohole wegen Aetherbildung als Lösungs- oder Verdünnungs-Mittel ausgeschlossen waren, wurde von einem Lösungsmittel überhaupt Abstand genommen.

Nitrosobenzoylbenzylamin und Anilin.

Das Nitrosobenzoylbenzylamin (1 Mol.) wurde direct in schwach erwärmtes Anilin (2 Mol.) in kleinen Portionen eingetragen, wobei leicht Lösung eintritt. Darauf wurde sehr vorsichtig auf dem Wasserbade bis zum Beginn der Gasentwickelung erwärmt und dann durch eventuelles Abkühlen oder Erwärmen der Verlauf der Reaction geregelt. Unvorsichtiges Erwärmen kann die Heftigkeit der Reaction bis zu explosionsartigen Erscheinungen steigern. Zum Schluss wurde bis zum Aufhören der Stickstoff-Entwickelung auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten erstarrte die Reactionsmasse zu einem von einem gelblich bis röthlich gefärbten Oele durchsetzten Krystallbrei. Die Krystalle, durch Behandeln mit kaltem Aether von dem Oel befreit und aus verdünntem Alkohol mehrmals umkrystallisirt, schmolzen bei 161—162° und erwiesen sich als reines Benzanilid.

$C_{13}H_{11}NO$. Ber. C 79.19, H 5.58, N 7.11.
Gef. » 79.08, 79.09, » 5.94, 5.71, » 7.21.

Die öligen Bestandtheile des Reactionsproductes wurden, nach dem Abdestilliren des Aethers, mittels verdünnter Salzsäure und Alkali in basische, saure und indifferente geschieden.

Dabei wurden, neben wenig Benzoësäure und Benzanilid, grössere Mengen indifferenter Körper erhalten, die aber, wie schon gesagt, in Folge des Umstandes, dass sie weder zur Krystallisation gebracht werden konnten, noch durch fractionirte Destillation im Vacuum sich trennen liessen, einer genaueren Untersuchung sehr erhebliche Schwierigkeiten bereiteten und daher nicht näher untersucht wurden.

Da die Ausbeute an basischen Producten, welche neben dem erwarteten Benzylanilin noch primäre und event. tertiäre Basen enthalten konnten, sehr gering war, erschien eine vollständige Reinigung durch fractionirte Destillation unzweckmässig. Es wurden daher die das Benzylanilin enthaltenden Fractionen von ca. 280—310° (der Siedepunkt der reinen Base liegt nach O. Fischer[1]) bei 298—300°) in saurer Lösung mit Natriumnitrit in das entsprechende Nitrosamin verwandelt und dieses mit dem von Antrick[2]) beschriebenen Benzylphenylnitrosamin vom Schmp. 58° identificirt.

$C_{13}H_{12}N_2O$. Ber. C 73.59, H 5.66.
Gef. » 73.86, 73.77, » 5.96, 5.90.

Somit war die Bildung von secundärem Benzylanilin bewiesen.

[1]) Ann. d. Chem. 241, 330. [2]) Ann. d. Chem. 227, 360.

Nitrosobenzoylbenzylamin und *p*-Toluidin.

Ganz analog wurde bei der Einwirkung der Nitrosoverbindung auf *p*-Toluidin verfahren.

Das *p*-Toluidin wurde nur wenige Grad über seinen Schmelzpunkt erwärmt und reagirte dann unter Stickstoff-Entwickelung sehr lebhaft mit dem in kleinen Portionen eingetragenen Nitrosobenzoylbenzylamin. Das erkaltete Reactionsproduct hinterliess nach dem Behandeln mit kaltem Aether eine grössere Menge eines krystallisirten Körpers, der nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol den Schmp. 156—158° zeigte und sich als *p*-Benztoluid erwies.

$C_{14}H_{13}NO$. Ber. C 79.62, H 6.16, N 6.63.
Gef. » 79.61, 79.53, » 6.35, 6.47, » 6.73.

Nach Hübner[1]) soll der Schmelzpunkt des *p*-Benztoluids bei 155° liegen, auch soll der Körper beim Kochen mit Alkalicarbonatlösung ziemlich leicht in *p*-Toluidin und Alkalibenzoat gespalten werden. Nach meinen Beobachtungen wird dagegen Benztoluid erst beim Erhitzen mit Alkali oder Säure im Rohr gespalten, beim Kochen unter gewöhnlichem Druck aber überhaupt nicht angegriffen.

Die das Benzyl-*p*-toluidin enthaltenden basischen Oele wurden nach Beseitigung aller nicht basischen Bestandtheile mittels verdünnter Salzsäure und Alkali zur Trennung von primärer und event. vorhandener tertiärer Base nach dem bekannten Verfahren von Hinsberg mit Benzolsulfochlorid behandelt, wodurch das secundäre Benzyltoluidin in alkaliunlösliches Benzyltolylbenzolsulfonamid,

$$\frac{C_6H_5.CH_2}{CH_3.C_6H_4}\!>\!N.SO_2.C_6H_5,$$

übergeführt wird. Das Sulfonamid ist in den bekannten, organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Aus Benzol-Petroläther oder verdünntem Alkohol krystallisirt es in prächtigen, langen, farblosen Nadeln vom Schmp. 123—124°. Beim zweistündigen Erhitzen im Rohr auf 150° wird es von starker Salzsäure gespalten. Hierbei muss die angegebene Temperatur von 150° möglichst innegehalten werden, da bei niedrigerer Temperatur keine Spaltung, bei höherer Temperatur Verharzung stattfindet.

$C_{20}H_{19}NSO_2$. Ber. C 71.22, H 5.63, N 4.15, S 9.49.
Gef. » 70.94, » 5.43, » 4.27, » 9.22.

Zur Controlle wurde Benzyl-*p*-toluidin direct aus Benzylchlorid (1 Mol.) und *p*-Toluidin (2 Mol.) dargestellt. Beim Erwärmen des Gemisches geht das *p*-Toluidin unter Rothfärbung in Lösung, bis plötzlich die ganze Masse unter starker Wärmeentwickelung zu einem Krystallbrei erstarrt. Beim Behandeln der Masse mit Wasser und

[1]) Ann. d. Chem. 208, 310.

Aether geht das gebildete Benzyltoluidin in diesen und wird mit alkoholischer Salzsäure in das Chlorhydrat übergeführt, welches, aus Alkohol-Aether umkrystallisirt, rein ist. Das Salz dissociirt ungemein leicht in wässriger Lösung, sodass man es zur Darstellung des von Kohler[1]) beschriebenen Nitrosamins mittels Natriumnitrit in zweckmässig nicht zu verdünnter Schwefelsäure löst.

Das aus verdünntem Alkohol in prächtigen, gelben Blättchen krystallisirende Nitrosamin schmolz bei 50—53°.

Ein zur Controlle dargestelltes Nitrosamin aus genau nach den Angaben Kohler's dargestellter secundärer Base (Reduction von Benzylidentoluidin mit Natriumamalgam) zeigte denselben unscharfen Schmelzpunkt. Kohler giebt l. c. 53° an.

Der Siedepunkt der aus *p*-Toluidin und Benzylchlorid dargestellten Base lag nach mehrmaligem Fractioniren bei 317—320° (uncorr.) Mittels Benzolsulfochlorid wurde sie in das schon beschriebene Sulfonamid vom Schmp. 123—124° übergeführt, und so die Identität der aus Benzoylphenylnitrosamin und *p*-Toluidin entstandenen secundären Base festgestellt.

Nitrosobenzoylbenzylamin und Phenylhydrazin.

Das Verfahren war das gleiche, wie bei den beiden anderen Basen, Anilin und *p*-Toluidin.

Die in Aether schwer lösliche Benzoylverbindung erwies sich als identisch mit dem von E. Fischer[2]) zuerst beschriebenen *sym.*-Benzoylphenylhydrazin.

$C_{13}H_{12}ON_2$. Ber. C 73.58, H 5.66, N 13.21.
Gef. » 73.63, 73.43, » 5.90, 5.79, » 13.17.

Wie erwähnt, gelang die Isolirung des erwarteten Benzylphenylhydrazins nicht. Beim Fractioniren der noch überschüssiges Phenylhydrazin enthaltenden basischen Producte fand unter Ammoniakentwickelung Zersetzung statt, und es gelang nur, Anilin, allerdings in nicht unbeträchtlicher Menge, zu isoliren.

---

[1]) Ann. d. Chem. 241, 358. [2]) Ann. d. Chem. 190, 125.

588. O. Hinsberg: Zur Diagnose der primären und secundären Aminbasen.

(Eingeg. am 3. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Im Jahre 1890 [1]) veröffentlichte ich ein Verfahren zur Trennung und zum Nachweis primärer, secundärer und tertiärer organischer Basen, welches im Wesentlichen darauf beruht, dass die beim Schütteln der Amine mit Benzolsulfochlorid und Alkalilauge entstehenden Benzolsulfamide alkalilöslich sind, falls ein primäres, alkaliunlöslich, falls ein secundäres Amin vorliegt, während tertiäres Amin überhaupt nicht mit dem Säurechlorid reagirt.

Die Methode versagte damals bei keiner der untersuchten Basen und gab daher nicht zu Bedenken Anlass. Neuere, eingehendere Untersuchungen haben aber gezeigt, dass sie an verschiedenen Unvollkommenheiten leidet.

So entstehen nach Solonina [2]) beim Schütteln einiger primärer Amine mit Benzol oder Toluolsulfochlorid und Natronlauge — und zwar wenn letzteres Reagens in geringem, ersteres in grossem Ueberschuss angewendet wird — neben den normalen Monobenzolsulfonamiden kleine Mengen anormaler Dibenzolsulfonamide, welche in Alkali unlöslich sind und daher die Anwesenheit secundärer Basen vortäuschen können. Als Basen, welche geneigt erscheinen, in dieser Weise anormal zu reagiren, führt Solonina Benzylamin, Isobutylamin, *n*-Butylamin, Isoamylamin, Anilin, *m*-Xylidin, *n*-Heptylamin an; von anderer Seite wurde *as*.-Methylphenylhydrazin hinzugefügt [3]).

Es lässt sich leicht nachweisen, dass diese und ähnliche Basen unter geeigneten Bedingungen nur die normalen Monobenzolsulfonamide liefern; ich werde später eingehend hierüber Mittheilung machen. Hier sei nur erwähnt, dass sich das Ziel unter Benutzung zweier Umstände erreichen lässt. Einmal geben die hier in Frage kommenden Basen beim Schütteln mit viel concentrirter Kalilauge (15 ccm 25-procentiger Kalilauge auf 1 g Base) und Benzolsulfochlorid ($1^1/_2$ —2 Mol.-Gew.) entweder gar kein oder nur ganz geringe Mengen alkaliunlöslichen Productes [4]) und weiter gehen anormal gebildete

[1]) Diese Berichte 23, 2962.

[2]) Centralblatt 1897 (II), 848; 1899 (II), 867.

[3]) Bamberger, diese Berichte 32, 1804.

[4]) Mit Ausnahme von *as*.-Methylphenylhydrazin; dasselbe verhält sich — wahrscheinlich mit den Homologen — auch bei Gegenwart starker Kalilauge anormal.

Dibenzolsulfonamide beim Kochen mit starker (25—30-procentiger) Kalilauge anscheinend allgemein in die Monobenzolsulfamide über[1]).

Eine zweite Unvollkommenheit der Benzolsulfochloridmethode ist gleichfalls von Solonina aufgedeckt worden. Dieselbe basirt auf dem Umstande, dass die Benzolsulfamide der primären fetten, sowie der hydrirten, cyclischen Basen etwa von C_7 an, in überschüssiger Lauge unlösliche, durch Wasser zerlegbare Alkali-Salze geben.

Die Methode verliert durch dieses Verhalten offenbar an praktischem Werth, denn die eben definirten Alkalisalze müssen, da sie nicht ohne Weiteres an ihrer Löslichkeit erkannt werden können, in fester Form dargestellt und analysirt werden[2]); eine immerhin zeitraubende und nicht ganz einfache Operation.

Ich habe mich daher bemüht, die Benzolsulfochloridmethode durch Modification der Reagentien in dieser Richtung zu verbessern, und glaube im β-Anthrachinonsulfochlorid[3]) ein Reagens gefunden zu haben, welches auch die Diagnose höherer fetter und hydrocyclischer Basen mit Leichtigkeit ermöglicht.

Das dabei eingeschlagene Verfahren ist folgendes: Etwa 0.1 g der zu prüfenden Base (oder eines Salzes) werden mit 5 ccm 5-procentiger Natronlauge übergossen. In die kalte Flüssigkeit trägt man $1\frac{1}{2}$ Mol.-Gew. fein vertheilten Anthrachinonsulfochlorids[4]) ein, sorgt durch Verreiben mit einem Glasstabe für möglichst gleichmässige Vertheilung des sich leicht zusammenballenden Chlorids in der Flüssigkeit und schüttelt dann 2—3 Minuten lang kräftig durch. Darauf erhitzt man vorsichtig zum Sieden, um das überschüssig zugesetzte Chlorid in anthrachinonsulfosaures Natrium umzuwandeln, kühlt auf Zimmertemperatur ab, übersättigt mit verdünnter Salzsäure und filtrirt das gebildete Anthrachinonsulfamid ab. Dasselbe wird auf dem Filter mit warmem Wasser ausgewaschen und, falls es gefärbt ist, was auf Verunreinigungen der angewandten Base hindeutet, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Ein Theil (etwa 0.05 g) des direct oder durch Krystallisation erhaltenen Productes wird, ev. noch feucht, in der eben zureichenden Menge heissen Alkohols gelöst, wobei eine farblose oder kaum merklich strohgelb gefärbte Flüssigkeit entsteht. Fügt man nun zu der noch warmen Flüssigkeit einen halben Cubikcentimeter 25-procentiger Kalilauge, so bleibt die Färbung unverändert, falls ein secundäres Amin zur

[1]) Hr. W. Marckwald war so liebenswürdig, mich brieflich auf diesen Umstand aufmerksam zu machen.

[2]) Vergl. Marckwald, diese Berichte 32, 3512.

[3]) Houl, diese Berichte 13, 692.

[4]) Am besten erhalten durch Fällen einer Eisessiglösung des Chlorids mit Wasser.

Anwendung kam; beim Abkühlen und Zusatz von mehr Kalilauge wird das vorhandene Sulfamid zum Theil krystallinisch ausgefällt. Liegt ein primäres Amin zu Grunde, so färbt sich die Flüssigkeit dagegen unter Salzbildung intensiv gelb bis gelbroth [1].

Die Methode ermöglicht also die Unterscheidung der primären und secundären Basen durch eine Farbenreaction; dass die tertiären Basen überhaupt nicht mit dem Anthrachinonsulfochlorid reagiren, braucht kaum erwähnt zu werden.

Ueber die Brauchbarkeit des Verfahrens bei primären und secundären Aminen liegen bisher folgende Versuche vor. Es geben nach dem Schütteln mit Anthrachinonsulfochlorid und Natronlauge und darauf folgender Behandlung mit Alkohol und Kalilauge keine Färbung:

Diäthylamin,
Diamylamin,
Monomethylanilin,
Piperidin.

Dagegen färbten sich:

Aethylamin	gelb
Amylamin	gelb
Dihydrocarvylamin	gelbroth
Anilin	gelbroth
m-Chloranilin	gelbroth
n-Heptylamin	gelb
Camphylamin	gelbroth
α-Naphtylamin	rothgelb
n-Butylamin	gelb
o-Toluidin	gelbroth
Aethylendiamin	hellgelb
Septdecylamin [2]	gelb.

Die Anthrachinonsulfochloridmethode wird wesentlich da anzuwenden sein, wo das Benzolsulfochlorid Schwierigkeiten bereitet, also bei den fetten und hydrocyclischen Basen von der siebenten Kohlenstoffreihe an. Sie eignet sich nur zum Nachweis, nicht zu einer

[1] Zuweilen tritt beim Erwärmen der primären und secundären Anthrachinonsulfamide mit der alkoholischen Kalilauge eine himbeerrothe Färbung auf, welche indess beim Umschütteln verschwindet und somit die wesentlichen Färbungen nicht stört.

[2] Die Reactionsbedingungen wurden hier etwas modificirt, indem man 3 cg des umkrystallisirten und getrockneten Sulfamids in möglichst wenig heissen Alkohols auflöste (am besten bleibt noch ein Theil der Substanz ungelöst) und mit ½ ccm 5-procentiger Kalilauge versetzte. — Eine Modification der Reactionsbedingungen wird auch noch bei anderen Basen nöthig werden.

quantitativen Trennung dieser Amine. Auch zu einer Controlle der mit Benzolsulfochlorid erhaltenen Resultate lässt sie sich verwerthen. Uebrigens ist ihre Anwendbarkeit, wie selbstverständlich, ebenfalls beschränkt. So sind gefärbte Basen, Aminosäuren und schwach basische Substanzen, wie Diphenylamin — mit Letzterem reagirt Anthrachinonsulfochlorid nur schwierig — ausgeschlossen.

β-Anthrachinonsulfon-*n*-Heptylamid, $C_{14}H_7O_2.SO_2.NH.C_7H_{15}$.

Die Verbindung entsteht beim Schütteln von 1 g *n*-Heptylamin mit 4 g Anthrachinonsulfochlorid und überschüssiger, verdünnter Natronlauge. Sie wird durch Ansäuern der Reactionsflüssigkeit vollständig ausgefällt und durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt. Kaum gelblich gefärbte Nädelchen, welche sehr schwer löslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol und in Chloroform sind. Schmp. 160°. Beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge färbt sich das Sulfamid, ohne in Lösung zu gehen, durch Salzbildung intensiv gelb.

$C_{21}H_{23}SO_4N$. Ber. N 3.64. Gef. N 4.04.

β-Anthrachinonsulfonmethylanilid, $C_{14}H_7O_2.SO_2.N.(CH_3).C_6H_5$.

Bildet sich beim Schütteln von Monomethylanilin mit Anthrachinonsulfochlorid in geringem und verdünnter Natronlauge in beträchtlichem Ueberschuss. Krystallisirt aus Alkohol in farblosen oder schwach gelblichen Nädelchen vom Schmp. 182°. Mässig löslich in heissem Alkohol, kaum löslich in Wasser.

$C_{21}H_{15}SO_4N$. Ber. N 3.71. Gef. N 3.76.

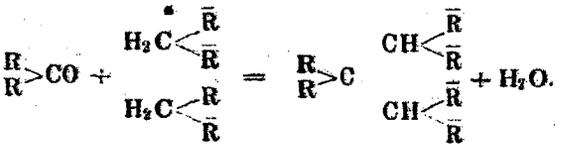
Den Farbwerken vorm. Meister, Lucius & Brüning, welche mir ein grösseres Quantum von anthrachinonsulfosaurem Natrium überliessen, sowie den Hrrn. R. Willstätter und G. S. Turpin, welche mich durch Ueberlassung werthvoller Präparate von Dihydrocarvylamin resp. Septdecylamin unterstützten, sage ich auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank.

Freiburg i. B. Universitätslaboratorium, medicin. Abtheilung.

589. Gust. Komppa: Condensation von Ketonen mit Cyanessigester.

(Eingegangen am 5. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Ruff.)

Durch die grundlegenden Arbeiten von Claisen[1]) und seinen Schülern wissen wir, dass Aldehyde sich mit Leichtigkeit sowohl mit einem als auch mit zwei Molekülen Malonsäure resp. deren Estern condensiren lassen. Statt Malonsäure kann man dabei auch Acetessigester oder im Allgemeinen Substanzen mit »sauren Methylengruppen« anwenden. Diese Reactionen haben, insbesondere durch die schönen und umfassenden Untersuchungen von Knoevenagel[2]), grosse praktische Bedeutung bei der organischen Synthese erhalten. Die Ketone lassen sich dagegen — nach der heutigen Auffassung — mit solchen Körpern (vom Malonsäure-Typus) garnicht oder nur sehr schwierig condensiren[3]). A. Meyenberg[4]) hat zwar 1 Mol. Aceton mit 1 Mol. Malonsäureester durch Kochen mit Essigsäureanhydrid bis zu 22 pCt. condensiren können, es scheint aber bis jetzt nicht gelungen zu sein, ein Molekül Keton mit zwei Molekülen Malonsäureester oder mit ähnlichen Körpern zu folgender Reaction zu bringen:



$$R = COOR,\ CN,\ CO.CH_3 \text{ u. s. w.}$$

Da Substanzen mit gerade dieser Constitution mich ganz besonders interessirten, so habe ich versucht, ob es nicht doch möglich wäre, solche Reactionen auszuführen — so wenig lohnend es im Anfang auch schien.

Dabei bin ich von der Voraussetzung ausgegangen, dass die Ursache, warum diese Keton-Condensationen so schwierig zu realisiren sind, in den sterischen Verhältnissen zu suchen wäre. Ich versuchte daher bei dieser Condensation statt Malonsäureester Substanzen anzuwenden, bei welchen die negativen Gruppen möglichst klein sind. Ein solcher Körper ist nun Malonitril, und ein Vorversuch zeigte —

[1]) Ann. d. Chem. 218, 170.

[2]) Diese Berichte 27, 2345; 31, 2585, 2596. Ann. d. Chem. 281, 25; 288, 321.

[3]) Komnenos, Ann. d. Chem. 218, 168; W. Massol, diese Berichte 27, 1225, 1574; K. Auwers, diese Berichte 28, 1131; V. Meyer, diese Berichte 28, 1798, 2784; G. Komppa, diese Berichte 32, 1421 und vollständiger in Acta soc. scient. Fennicae Tom. XXVI No. 7.

[4]) Diese Berichte 28, 786.

mir auch, dass es mit Aceton beim Zufügen von einigen Tropfen Diäthylamin sehr leicht reagirt. Da das Malonitril aber ein sehr theurer Körper ist, so habe ich statt seiner Cyanessigester anzuwenden versucht, und dies ist mir nun auch wirklich gelungen.

Beim Zufügen von wenig Diäthylamin zu einem Gemisch von 1 Mol.-Gew. Aceton und 2 Mol.-Gew. Cyanessigester, unter Innehalten von gewissen Bedingungen, habe ich nämlich zwei neue, krystallinische Körper erhalten, von denen der eine aus äquimolekularen Mengen der beiden Ausgangsmaterialien unter Austritt von Wasser entstanden ist:

$$(CH_3)_2CO + H_2C{<}^{CN}_{COOC_2H_5} = (CH_3)_2C{:}C{<}^{CN}_{COOC_2H_5} + H_2O;$$

der andere dagegen ist durch Condensation von 1 Mol. Aceton mit 2 Mol. Cyanessigester auf folgende Weise gebildet:

$$(CH_3)_2CO + \begin{matrix} H.CH{<}^{CN}_{COOC_2H_5} \\ H.CH{<}^{CH}_{COOC_2H_5} \end{matrix} = (CH_3)_2C\begin{matrix} CH{<}^{CN}_{COOC_2H_5} \\ CH{<}^{CN}_{COOC_2H_5} \end{matrix} + H_2O.$$

Diese beiden Substanzen können von einander, wie auch von unverändertem Cyanessigester, durch wiederholtes Fractioniren im Vacuum getrennt werden.

Der erhaltene Dimethylmethylen-cyanessigester,

$$(CH_3)_2C{:}C{<}^{CN}_{COOC_2H_5},$$

krystallisirt sehr leicht in haarfeinen Nadeln vom Schmp. 128°. Bei der Verseifung habe ich bis jetzt noch nicht die erwartete Dimethylacrylsäure erhalten. Diese Schwierigkeit steht im Einklang mit den Erfahrungen, welche V. Meyer[1]) bei der Verseifung der analog constituirten Verbindung, $(C_6H_5)_2C{:}C{<}^{CN}_{C_6H_5}$, gemacht hat. Uebrigens habe ich diesen Körper noch nicht genauer untersucht.

Der Dimethylmethylen-dicyanessigester,

$$(CH_3)_2C\begin{matrix} CH{<}^{CN}_{COOC_2H_5} \\ CH{<}^{CN}_{COOC_2H_5} \end{matrix},$$

ist nun der schon früher von Mehreren (Meyenberg, Auwers und Komppa l. c.) gesuchte, sehr interessante Körper. Er bildet weisse,

[1]) Diese Berichte 28, 1799.

dünne Tafeln vom Schmp. 54° (Sdp. 187° unter 10 mm Druck) und giebt bei der Verseifung mit 50-procentiger Schwefelsäure die ββ-Dimethylglutarsäure:

$$(CH_3)_2C\begin{matrix}CH<^{CN}_{COOC_2H_5}\\ CH<^{CN}_{COOC_2H_5}\end{matrix} \rightarrow (CH_3)_2C\begin{matrix}CH<^{COOH}_{COOH}\\ CH<^{COOH}_{COOH}\end{matrix} \rightarrow (CH_3)_2C<^{CH_2.COOH}_{CH_2.COOH}$$

wodurch seine Constitution bewiesen wird.

Er bildet auch eine gelbe Natrium-Verbindung.

Diese neuen Cyanester sollte man nun in mannigfaltiger Weise zur Synthese von wichtigen Abbauproducten des Camphers und der Terpene, wie: Isocamphoronsäure, Norpinsäure, Caronsäure u. s. w. von A. v. Baeyer und die Campersäure oder Nor-Campersäure von Bredt u. s. w., verwenden können. Versuche zur Ausführung dieser Synthesen aus dem Dicyanester — wobei ich schon jetzt einiges Material gesammelt habe — behalte ich mir vor.

Auch die Versuche zur Condensation von anderen Ketonen und Ketonsäureestern mit Cyanessigester und ähnlichen Substanzen bitte ich die verehrten Fachgenossen mir und meinen Schülern überlassen zu wollen.

Experimenteller Theil.

Nach einigen Vorversuchen verfuhr ich bei der

Condensation von Aceton mit Cyanessigester

auf folgende Weise.

Zu einem mit Eis gut abgekühlten Gemisch von 36 g reinem und trocknem Aceton und 150 g (für 2 Mol. ber. 140 g) Cyanessigester fügt man etwa 15 Tropfen Diäthylamin hinzu, lässt im gut verschlossenen Gefässe in einer Kältemischung stehen, bis das Eis geschmolzen ist, und bewahrt dann das Gefäss noch ca. 24 Stdn. an einem kalten Orte und nachher etwa einen Monat bei gewöhnlicher Temperatur auf. Schon nach wenigen Tagen kann man die Wasserabspaltung deutlich beobachten, aber die Reaction geht sehr langsam vorwärts, denn nach einer Woche ist noch kein Dimethylmethylendicyanessigester gebildet. Am Ende wird die Mischung noch einige Stunden auf dem Wasserbade allmählich erhitzt. Das in der Reaction gebildete Wasser wird, so gut wie es sich machen lässt, abgehoben und das Oel im Vacuum ohne zu trocknen fractionirt. Dabei geht erst das noch zurückgebliebene Wasser über und dann unter einem Druck von 10 mm bei 95—100° unveränderter Cyanessigester. Die Fraction 100—120° (bei 10 mm) enthält hauptsächlich den gebildeten Dimethylmethylen-cyan-

essigester, die Fraction 120—175° (10 mm) dagegen den Dimethylmethylen-dicyanessigester. Nach systematischer Fractionirung der beiden letztgenannten Fractionen im Vacuum bekommt man schliesslich zwei Hauptfractionen, von denen die eine den Sdp. 105—110° bei 10 mm und die andere den Sdp. 186—188° bei 10 mm besitzt.

Dimethylmethylen-cyanessigester, $(CH_3)_2C:C<^{CN}_{COOC_2H_5}$.

Die Fraction 105—110°, von welcher der allergrösste Theil bei 108° unter 10 mm Druck übergeht, bildet ein wasserhelles, leicht bewegliches Oel, das sehr leicht, oft schon in der Vorlage, zu einer aus langen Nadeln bestehenden Krystallmasse erstarrt. Der feste Cyanester wird durch Aufstreichen auf kalte Thonplatten von dem wenigen anhaftenden Oele befreit. Die Ausbeute betrug etwa 10 pCt. von dem Gewichte des angewandten Cyanessigesters.

Um den Ester ganz rein zu erhalten, krystallisirte ich ihn zwei Mal aus verdünntem Alkohol um. Er bildet dann weisse, seidenglänzende, haarfeine Nadeln, die bei 28° schmelzen. Sie sind in allen organischen Solventien, auch in kaltem Ligroïn, leicht löslich, schwer im Wasser.

0.1572 g Sbst.: 12.6 ccm N (16°, 765 mm).

$C_8H_{11}NO_2$. Ber. N 9.15. Gef. N 9.39.

Die Verseifung und Ueberführung in β-Dimethylacrylsäure:

$$(CH_3)_2C:C<^{CN}_{COOC_2H_5} \rightarrow (CH_3)_2C:CH.COOH,$$

ist noch nicht gelungen, wird aber später wieder aufgenommen.

Von Kaliumpermanganat wird der Körper auch in Wasserlösung augenblicklich oxydirt. Brom addirt er dagegen nicht.

Dimethylmethylen-dicyanessigester,
$(CH_3)_2C[CH(CN).COOC_2H_5]_2$.

Die Fraction 186—188° bei 10 mm Druck bildet ein glycerinähnliches, dickes Oel, das allmählich bei gewöhnlicher Temperatur, schneller in der Kälte ziemlich vollständig zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Sie wird an der Pumpe von anhaftendem Oele befreit, mit sehr wenig kaltem Aether und einer Mischung von Aether und Ligroïn (niedrig siedendes) gewaschen und auf Thonplatten gestrichen. Die ölige Mutterlauge giebt nach neuer Fractionirung und Behandeln wie oben weitere Mengen von Dicyanester.

Am Ende war die Ausbeute etwa 16 pCt. von dem Gewichte des angewandten Cyanessigesters.

Für synthetische Zwecke ist die Substanz schon rein genug, für die Analyse wird sie am Besten aus einem kochenden Gemisch von

Aether und niedrig siedendem Ligroïn umkrystallisirt. So erhält man sehr schöne, langgestreckte und dünne, viereckige Tafeln, die glasglänzend sind und bei 53—54° schmelzen. Der neue Ester ist sehr leicht löslich in kochendem Benzol, Alkohol und Aether; ziemlich löslich in kaltem Benzol, Alkohol, Aether und kochendem Ligroïn; unlöslich in kaltem Ligroïn und Wasser.

Er löst sich in Natronlauge und giebt mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung keine Färbung.

0.1375 g Sbst.: 12.75 ccm N (21°, 753 mm).

$C_{13}H_{15}N_2O_4$. Ber. N 10.53. Gef. N 10.44.

Mit Natriumäthylat in absolut alkoholischer Lösung giebt der Ester nach einiger Zeit eine gelbe, krystallinische Natrium-Verbindung.

Dass der Körper wirklich die angegebene Zusammensetzung besitzt, wurde durch die

Verseifung zur $\beta\beta$-Dimethylglutarsäure

gezeigt. 0.5 g Ester wurden mit 10 g 50-procentiger Schwefelsäure 5—6 Stdn. am Rückflusskühler gekocht. Die gebildete Säure wird mit Aether mehrmals extrahirt, die Lösungsmittel abdestillirt und der Rückstand erst aus Wasser, unter Zusatz von concentrirter Salzsäure, und dann aus Benzol umkrystallisirt. So erhält man flache Nadeln vom Schmp. 100°.

Das auf gewöhnliche Weise dargestellte Silbersalz wurde analysirt.

0.2626 g Salz: 0.0361 g Ag.

$C_7H_{10}O_4Ag_2$. Ber. Ag 57.76. Gef. Ag 57.65.

Das mit Acetylchlorid dargestellte Anhydrid der Säure besass den Schmp. 124°.

Diesen Eigenschaften zu Folge war die durch Verseifung erhaltene Säure $\beta\beta$-Dimethylglutarsäure[1]).

Helsingfors (Finland), Laboratorium des Polytechnicums.

[1]) Auwers, diese Berichte 28, 1130; Perkin jun., Journ. of chem. Soc. 69, 1744; Komppa, diese Berichte 32, 1422.

590. M. Bogow: Ueber die Einwirkung von β-Naphtol auf Aldehyde.

(Eingegangen am 6. December.)

In seiner Abhandlung »Ueber die Condensation der Aldehyde mit Phenolen und aromatischen Aminen«[1]) hat Claisen die Einwirkung von β-Naphtol auf Benzaldehyd und Acetaldehyd genauer untersucht. Er ist dabei zum Schluss gekommen, dass die genannten Körper in dem von v. Baeyer's Schülern Jäger[2]), ter Meer[3]), Fabinyi[4]) und Steiner[5]) für Condensation von Aldehyden mit Phenolen ermittelten Verhältniss (1 Aldehyd: 2 Phenole) auf einander wirken[6]), mit dem Unterschiede nur, dass die Condensationsproducte von Aldehyden mit β-Naphtol noch einmal Wasser ausscheiden, sodass sich ein anhydridartiger Körper ähnlich den Acridinen bildet:

$$R.CH<\begin{matrix}C_{10}H_6\\C_{10}H_6\end{matrix}>O.$$

Da aber andere Forscher[7]) bei dieser Art von Condensationen verschiedene, von dem oben angegebenen abweichende Verhältnisse, nämlich sehr oft das Verhältniss 1 Aldehyd: 1 Phenol ermittelten, so habe ich die Einwirkung von Aldehyden auf Phenole noch einmal einer Untersuchung unterzogen; zu diesem Zwecke wurden von Aldehyden Vanillin, Piperonal, Cuminol, Anisaldehyd und Salicylaldehyd, von Phenolen das schon von Claisen benutzte β-Naphtol von mir gewählt. Die Condensationsproducte habe ich, wie Claisen, durch Erhitzen bei 200° in Einschmelzröhren mit Essigsäure oder durch Kochen in offenen Gefässen in essigsaurer Lösung unter Zusatz von einigen Tropfen Schwefelsäure erhalten. Ich konnte dabei die schon von Claisen an dem Condensationsproduct von Benzaldehyd mit β-Naphtol gemachte Beobachtung bestätigen, dass die nach der zweiten Methode erhaltenen Körper schwieriger zu reinigen sind, als die nach der ersten Methode dargestellten. Auch ist noch zu bemerken, dass man beim Arbeiten nach der zweiten Methode leicht in Irrthümer verfallen kann, da die anscheinend schon reinen Körper, obwohl sie den richtigen Schmelzpunkt zeigen, bei der Analyse ganz falsche Zahlen liefern, die für diese Condensationen auch andere Verhältnisse,

[1]) Ann. d. Chem. 287, 261.
[2]) Diese Berichte 7, 1197.
[3]) Diese Berichte 7, 1200.
[4]) Diese Berichte 11, 283.
[5]) Diese Berichte 11, 287.
[6]) Vergl. auch Etti, diese Berichte 15, 2623.
[7]) Vergl. Baeyer, diese Berichte 5, 25, 280 und 1094; Liebermann und Schwarzer, diese Berichte 9, 800; Liebermann, diese Berichte 11, 1434; Trzciński, diese Berichte 16, 2835 und 17, 499; Michael und Ryder, diese Berichte 19, 1388.

als das richtige 1:2 rechtfertigen. Nur durch vielfaches Umkrystallisiren können diese Körper analysenrein erhalten werden. Durch diese Thatsachen lassen sich wahrscheinlich manche falsche Daten, die bei den Condensationen von Aldehyden mit Phenolen in Gegenwart von Schwefelsäure erhalten worden sind, erklären.

Die weiter unten mitgetheilten Analysen beziehen sich auf Körper, die nur nach der ersten Methode dargestellt worden sind.

Vanillin und β-Naphtol.

3 g Vanillin + 6 g β-Naphtol + 6 ccm Eisessig wurden 10 Stunden im Einschmelzrohr auf 190—200° erhitzt, das Reactionsproduct mit Sprit aus dem Rohr ausgespült, viermal aus heissem Eisessig umkrystallisirt, mit Alkohol und Aether nachgewaschen, im Toluolbad und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Der so erhaltene Körper schmolz bei 211°.

$C_{28}H_{20}O_3$.	Ber.	C 83.17,	H 4.95.
	Gef.	» 83.23,	» 5.05.
$C_{18}H_{14}O_3$.	Ber.	» 77.70,	» 5.03.

β-Naphtol wirkt folglich auf Vanillin so ein, dass sich ein Körper von der Zusammensetzung

$$C_{28}H_{20}O_3 = C_6H_3(OCH_3)(OH)CHO + 2C_{10}H_7.OH - 2H_2O$$

bildet und nicht etwa ein Körper $C_{18}H_{14}O_3$, der nach der Gleichung

$$C_6H_3(OCH_3)(OH)CHO + C_{10}H_7.OH - H_2O = C_{18}H_{14}O_3$$

entstehen würde. Nach demselben Schema, wie mit Vanillin, condensirt sich β-Naphtol auch mit Piperonal, Cuminol, Anisaldehyd und Salicylaldehyd.

Der Körper $C_{28}H_{20}O_3$ ist leicht löslich in Aceton, Chloroform, Essigester, nicht schwer löslich in Benzol, schwer löslich in Ligroïn und Aether, aus heissem Eisessig und heissem Alkohol kann er umkrystallisirt werden; er ist unlöslich in Natronlauge, nimmt beim Erwärmen mit Schwefelsäure eine hellrothe Färbung mit grünlicher Fluorescenz an und krystallisirt aus Eisessig in mikroskopischen Prismen.

Piperonal und β-Naphtol.

6 g Piperonal + 12.2 g β-Naphtol + 12 ccm Eisessig wurden in 2 Einschmelzröhren 10 Stunden auf 190—200° erhitzt, das erhaltene Product zweimal aus heissem Eisessig umkrystallisirt, mit Alkohol und Aether gewaschen, im Toluolbad und dann im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. So dargestellt, schmolz es bei 237°.

$C_{28}H_{18}O_3$.	Ber.	C 83.58,	H 4.48.
	Gef.	» 83.36,	» 4.54.
$C_{18}H_{12}O_3$.	Ber.	» 78.26,	» 4.35.

Der Körper ist ziemlich leicht löslich in Aceton, Chloroform, Benzol, Essigester, schwer löslich in heissem Alkohol, Aether und Ligroïn, unlöslich in Natronlauge; beim Erwärmen mit Schwefelsäure nimmt er eine dunkelrothe Färbung mit grüner Fluorescenz an. Aus Eisessig krystallisirt, stellt er unter dem Mikroskop sechskantige Täfelchen dar.

Cuminol und β-Naphtol.

3 g Cuminol + 6 g β-Naphtol + 6 ccm Eisessig wurden 10 Stunden im Einschmelzrohr auf 190—200° erhitzt, das Reactionsproduct mit Wasser aus dem Rohr herausgewaschen, abgesaugt, mit 30 ccm heissen Sprites ausgekocht, der Rückstand auf einem Thonteller getrocknet, einige Mal aus heissem Ligroïn umkrystallisirt, mit Alkohol und Aether gewaschen, im Toluolbad und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Schmp. 238°.

$C_{30}H_{24}O$.	Ber. C 90.00,	H 6.00.	
	Gef. » 90.09, 89.74,	» 6.45,	6.21.
$C_{20}H_{18}O$.	Ber. » 87.59,	» 6.57.	

Der Körper ist leicht löslich in Aceton, Chloroform, Aether, Essigester, Benzol, nicht sehr schwer löslich in heissem Eisessig, aus dem er durch Erkaltenlassen krystallisirt erhalten werden kann, ebenso kann er aus heissem Alkohol und Ligroïn, in denen er ziemlich schwer löslich ist, krystallisirt werden. Die Substanz ist unlöslich in Natronlauge und nimmt beim Erwärmen mit Schwefelsäure eine hellrothe Färbung mit grünlicher Fluorescenz an; aus Eisessig krystallisirt, bildet sie mikroskopische Täfelchen.

Anisaldehyd und β-Naphtol.

3 g Anisaldehyd + 6.6 g β-Naphtol + 6 ccm Eisessig wurden 10 Stunden im Einschmelzrohr auf 190—200° erhitzt. Das Reactionsproduct wurde mit Wasser aus dem Rohr ausgespült, abgesaugt und drei- bis viermal aus viel heissem Sprit umkrystallisirt, mit Aether gewaschen, im Toluolbad und dann im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Schmp. 208°.

$C_{28}H_{20}O_2$.	Ber. C 86.60,	H 5.15.	
	Gef. » 86.17, 86.09,	» 5.35,	5.23.
$C_{18}H_{14}O_2$.	Ber. » 82.44,	» 5.34.	

Der Körper ist ziemlich leicht löslich in Aceton, Chloroform, Essigester, Benzol, Ligroïn und heissem Aether; aus heissem Alkohol und heissem Eisessig kann er umkrystallisirt werden; er ist unlöslich in Natronlauge, nimmt beim Erwärmen mit Schwefelsäure eine hellrothe Färbung mit grünlicher Fluorescenz an und stellt, aus Eisessig krystallisirt, unter dem Mikroskop schön ausgebildete sechskantige Täfelchen dar.

Salicylaldehyd und β-Naphtol.

3 g Salicylaldehyd + 7½ g β-Naphtol + 6 ccm Eisessig wurden 10 Stunden im Einschmelzrohr auf 190—200° erhitzt, das entstandene Product aus dem Rohr mit Sprit ausgespült, einmal aus heissem Sprit und dreimal aus heissem Eisessig umkrystallisirt, mit Alkohol und Aether gewaschen, im Toluolbad und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet; es schmolz dann bei 208°.

$C_{27}H_{18}O_3$. Ber. C 86.63, H 4.81.
Gef. » 86.50, » 5.30.
$C_{17}H_{12}O_3$. Ber. » 82.26, » 4.84.

Der Körper ist leicht löslich in Aceton, Chloroform, Aether, Essigester, Benzol, heissem Ligroïn, kann aus heissem Alkohol, in welchem er schwer löslich, und heissem Eisessig, in welchem er leicht löslich ist, durch Erkaltenlassen umkrystallisirt werden. Das Condensationsproduct ist unlöslich in Natronlauge; beim Erwärmen mit Schwefelsäure nimmt es eine hellrothe Färbung mit grünlicher Fluorescenz an. Aus Eisessig krystallisirt, bildet es unter dem Mikroskop langgestreckte Stäbchen. Die Darstellung dieses Körpers scheint von besonderen Bedingungen abhängig zu sein, da ich denselben auf die beschriebene Weise nicht immer erhalten konnte.

Beim Kochen von 3 g Salicylaldehyd + 7½ g β-Naphtol + 20 ccm Eisessig + 3 Tropfen concentrirter Schwefelsäure am Rückflusskühler während 8 Stunden findet keine Condensation statt, während bei den anderen vier Aldehyden ein ½-stündiges bis 2-stündiges Kochen unter denselben Bedingungen genügt, um die Condensationsproducte, zwar in schwer zu reinigendem Zustande, aber sicher zu erhalten.

---

591. Franz v. Hemmelmayr: Ueber das Ononin.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 11. December.)

Seit einiger Zeit mit der eingehenderen Untersuchung dieses Glucosides beschäftigt, habe ich die Wahrnehmung gemacht, dass meine Resultate in einigen Punkten von denen Hlasiwetz'[1]), der sich ebenfalls mit dem Studium dieses Stoffes befasste, abweichen.

Meine Versuche sind zwar in vieler Beziehung noch nicht über das Anfangsstadium hinaus, ich theile aber dennoch einiges darüber mit, um mir die ungestörte Fortsetzung derselben zu sichern, was mir schon deshalb wünschenswerth erscheinen muss, da hierzu eine grössere Menge kostbaren Materials sich als nöthig erwiesen hat.

---

[1]) Journ. für prakt. Chem. 65, 419.

Wie bereits Hlasiwetz fand, zerfällt das Ononin bei der Einwirkung von Barytwasser in der Siedehitze in Ameisensäure und Onospin.

Ich habe hierzu nur zu bemerken, dass es vortheilhaft ist, das Kochen nicht lange fortzusetzen (ca. $^3/_4$ — 1 Stunde) und ungelöst bleibendes Ononin in einer neuen Operation wieder in Barytwasser zu lösen; auch erscheint es zweckmässig, sofort die heisse Lösung mit Kohlensäure zu fällen. Die Einhaltung dieser beiden Massregeln erhöht wesentlich die Ausbeute. Der Schmelzpunkt des Onospins liegt nach meinen Beobachtungen bei 172°, während Hlasiwetz 162° fand. Die Analyse des Onospins (bei 105° getrocknet, wobei kein Gewichtsverlust eintrat) ergab folgende Zahlen:

Hemmelmayr:		Hlasiwetz:
Gef. C 59.75, 59.92.		C 60.15. (Mittel aus 6 Analysen.)
H 5.64, 5.86.		H 6.04.
O 34.61, 34.22.		O 33.81.
$C_{28}H_{32}O_{19}$.	Ber. C 60.00, H 5.71, O 34.29.	
$C_{29}H_{34}O_{19}$.	Ber. C 60.62, H 5.92, O 33.46.	

Aus meinen Analysen geht hervor, dass die in Beilstein's Handbuch enthaltene Formel $C_{29}H_{34}O_{19}$ durch $C_{28}H_{32}O_{19}$ zu ersetzen ist; Hlasiwetz hatte ursprünglich die Formel $C_{60}H_{34}O_{35}$ aufgestellt, die er hauptsächlich auf die bei der Spaltung durch Säuren entstandene Zuckermenge gründete.

Nach der Angabe von Hlasiwetz zerfällt das Onospin beim Erhitzen mit verdünnten Säuren in Zucker und einen neuen, als Ononetin bezeichneten Stoff, dessen Schmelzpunkt zu 120° angegeben wird.

Ich habe den Versuch Hlasiwetz' sowohl unter möglichster Einhaltung der von ihm angegebenen Bedingungen, als auch unter starker Abänderung derselben wiederholt, gelangte jedoch nie zu einem einheitlichen Producte. Der Schmelzpunkt des Rohmaterials liegt gewöhnlich zwischen 140—150°, und es giebt sich schon dadurch, dass sich der Schmelzprocess über mehrere Grade erstreckt, zu erkennen, dass ein Gemisch vorliegt.

Als das dreimal aus verdünntem Weingeist krystallisirte Product mit Wasser ausgekocht wurde, lieferte die wässrige Lösung beim Erkalten blendend weisse, stark glänzende Nadeln, die bei 122° schmolzen.

Leider war die Menge für eine Elementaranalyse zu gering. Der in Wasser ungelöst gebliebene Rückstand wurde abermals mit Wasser ausgekocht und aus der wässrigen Lösung Nadeln vom Schmp. 136° erhalten. Diese Operation wurde noch mehrmals wiederholt, wobei sich der Schmelzpunkt stets erhöhte. Schliesslich wurde aus verdünntem Alkohol unter Verwendung von Thierkohle (da die Krystalle etwas gefärbt waren) mehrmals umkrystallisirt. Da der Schmelzpunkt

auch jetzt noch nicht scharf erhalten werden konnte, wurde die heisse, verdünnt alkoholische Lösung nur theilweise erkalten gelassen und hierauf auch von den ausgeschiedenen, blendend weissen Blättchen abgesaugt; das warme Filtrat lieferte nach dem vollständigen Erkalten lange flache Nadeln[1]); der Schmelzpunkt der Blättchen lag bei 158—160°, der der Nadeln bei 155—157°.

Nachdem eine Trennung beider Substanzen auf diesem Wege (andere Lösungsmittel erwiesen sich bisher ebenfalls unwirksam) aussichtslos schien — man gewann fast den Eindruck gegenseitiger Umwandlung, worauf besonders der Umstand hinzuweisen scheint, dass durch Auskochen mit Wasser der niedrig schmelzende Antheil nicht entfernt werden konnte, — wurde die zuletzt genannte, bei 155—157° schmelzende Fraction, analysirt.

Gef. C 69.26, H 5.31, O 25.43.

Hlasiwetz fand für sein bei 120° schmelzendes Product:

C 69.33, H 5.72, O 24.95.

Mein hoch schmelzendes Product hatte aber die gleiche Zusammensetzung wie Hlasiwetz' niedrig schmelzendes. Es handelt sich folglich um eine Mischung isomerer Körper. Um mich hiervon noch besser zu überzeugen, stellte ich mir aus analysenreinem Onospin etwas Ononetin her, das zuerst aus verdünntem Alkohol, hierauf aus Wasser umkrystallisirt wurde. Der Schmelzpunkt lag nun bei 144—148°. Die Analyse dieser Substanz ergab:

Gef. C 69.23, H 5.56, O 25.21,

also das gleiche Resultat wie früher.

Meine, sowie auch Hlasiwetz'[2]) Analysen stimmen am besten auf die Formel $C_{11}H_{10}O_5$, die aber jedenfalls mindestens zu verdoppeln ist.

$C_{11}H_{10}O_5$. Ber. C 69.47, H 5.26, O 25.27.

Unter Zugrundelegung der von mir angegebenen Formeln lässt sich die Spaltung des Onospins durch die Gleichung veranschaulichen:

$$C_{28}H_{32}O_{12} = C_{22}H_{20}O_6 + C_6H_{12}O_6.$$

Näheres über das Ononin hoffe ich in einiger Zeit mittheilen zu können, und zwar soll es zunächst mein Bestreben sein, die Constitution des Ononetins zu ergründen.

Graz, December 1900. Laboratorium der Landes-Oberrealschule.

[1]) Ich mache darauf aufmerksam, dass die Verschiedenheit der Krystallform von der Art des Erkaltens, der Concentration etc. herrühren dürfte, da ich schon vorher manchmal vorwiegend Blättchen, dann wieder Nadeln, sowie auch, scheinbar ohne Veranlassung, beide nebeneinander gefunden hatte.

[2]) Im »Beilstein« findet sich die Formel $C_{22}H_{22}O_6$; Hlasiwetz gab ursprünglich $C_{48}H_{22}O_{13}$ an. Erstere Formel verlangt C 70.05, H 5.95, O 24.36.

592. Hans Rupe und Max Ronus: Ueber Cineolsäure. II. Spaltung der racemischen Cineolsäure in die optisch-activen Componenten.

(Eingegangen am 6. December.)

Der Verlauf unserer Untersuchung über die Constitution der Cineolsäure und ihrer Spaltungsproducte[1]) liess es wünschenswerth erscheinen, auch die optisch-activen Componenten der racemischen Cineolsäure kennen zu lernen.

Die Spaltung der *r*-Cineolsäure erreichten wir vermittelst der Strychninsalze; mit Brucin und Cinchonin kamen wir zu keinem Ergebniss.

1 Mol.-Gew. Cineolsäure wird, in der nöthigen Menge heissen Wassers gelöst, mit 1 Mol.-Gew. fein gepulvertem Strychnin portionenweise versetzt. Um eine gute Ausbeute an activem Salze zu bekommen, muss man in möglichst heisser Lösung arbeiten; am besten verfährt man so, dass man nach dem Lösen der Cineolsäure in kochendem Wasser vor jeder Zugabe von Strychnin wieder aufkocht.

Die Flüssigkeit wird sodann auf dem Wasserbade eingedunstet, bis sich eben eine Salzhaut bildet, das weitere Concentriren erfolgt nachher im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure. Wenn die Mutterlauge, die den sich allmählich ausscheidenden Krystallbrei durchtränkt, anfängt dicklich-zähflüssig zu werden, so wird scharf abgesogen; die Krystalle des *d*-cineolsauren Strychnins werden mit kaltem Wasser gewaschen und schliesslich zweimal aus heissem Wasser, wenn nöthig unter Zusatz von etwas Thierkohle, umkrystallisirt.

Das zuerst erhaltene saure Strychninsalz der *d*-Cineolsäure bildet grosse, derbe, weisse Prismen, deren Schmelzpunkt bei 195—197° liegt, sie sind leicht in heissem, schwieriger in kaltem Wasser löslich.

0.2609 g Sbst.: 12.2 ccm N (19°, 737 mm).

$C_{31}H_{36}O_6N_2$. Ber. N 5.26. Gef. N 5.29.

Das Filtrat und die Waschwässer vom *d*-Strychninsalze wurden nun zur Krystallisation hingestellt, zum Theil an der Luft, zum Theil im Exsiccator. Sie fingen allmählich an, Krystalle auszuscheiden, sehr oft jedoch verwandelte sich die Flüssigkeit in einen zähen Syrup. Dieser wurde in vacuo möglichst eingetrocknet, unter Zusatz von Thierkohle in warmem Wasser gelöst, filtrirt und wiederum der Verdunstung überlassen. So gelang es schliesslich, den grössten Theil der Mutterlauge des Rechtssalzes zum Krystallisiren zu bringen, bis

[1]) Erste Abhandlung: Diese Berichte 33, 1129.

auf syrupöse Reste, welche indessen nicht unbeträchtliche Mengen der anderen Antipode enthielten. Die auf solche Weise gewonnenen Strychninsalze wurden nun einer langwierigen, fractionirten Krystallisation unterworfen, indem alle Lösungen nur im Exsiccator bei Zimmertemperatur eingedunstet werden durften. Es wurde eine Reihe von Mittelfractionen erhalten, die fast ausschliesslich aus dem Salze der racemischen Säure bestanden; die ganz leicht löslichen, spät herauskommenden Fractionen, sowie die letzten, nicht krystallisirenden Reste, enthielten neben der racemischen Verbindung auch das Salz der Linkssäure. Ebenso werden auch diejenigen Salze, die aus den beim Umkrystallisiren des *d*-Strychninsalzes gewonnenen Mutterlaugen sich ausschieden, fractionirt krystallisirt; hierbei konnten die Salze der Rechts-, der racemischen und der Links-Säure nach einander isolirt werden, dieser Reihenfolge entsprachen also auch die Löslichkeitsverhältnisse.

Die Zerlegung dieser Strychninsalze erfolgte in der Weise, dass das in heissem Wasser aufgelöste Salz unter Umschütteln in lauwarme, verdünnte Salzsäure (von etwa 10 pCt.) eingetragen wurde; wir liessen die Temperatur dabei nie über 40° steigen. Nach dem Abkühlen wurde vom salzsauren Strychnin filtrirt, mit Ammoniumsulfat gesättigt und 15-mal mit Aether extrahirt. Der Abdampfrückstand der ätherischen Lösungen, der, wenn er hauptsächlich aus activer Säure bestand, meist ölig war, wurde in lauwarmem Wasser aufgenommen, mit Thierkohle[1]) durchgeschüttelt, filtrirt und im Exsiccator concentrirt. Die Säuren schieden sich in grossen, krystallwasserhaltigen, durchsichtigen, oft zu phantastischen Gebilden verwachsenen Krystallen ab. Zwar musste, wenn das leicht lösliche Strychninsalz zerlegt worden war, die daraus erhaltene Linkssäure von stets beigemengter, racemischer Säure durch fractionirte Krystallisation getrennt werden (aus kaltem Wasser durch allmähliches Verdunsten), indessen bot dies wegen der grossen Unterschiede in der Löslichkeit keine Schwierigkeiten.

Die so erhaltenen optisch-activen Cineolsäuren unterscheiden sich von der racemischen Säure in einem Maasse, wie dies bis jetzt wohl erst selten beobachtet worden ist.

Die schon beschriebenen, aus Wasser entstehenden Krystalle schmelzen bei 79° und enthalten 1 Mol. Krystallwasser, dasselbe entweicht vollständig im Exsiccator; die racemische Säure selbst krystallisirt nie mit Krystallwasser.

d-Säure = 0.4268 g lufttrockne Säure verloren: 0.0334 g H_2O. — *l*-Säure = 0.4341 g lufttrockne Säure verloren: 0.0330 g H_2O.

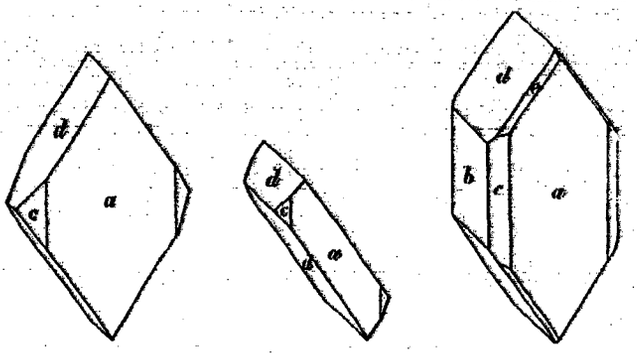
$C_{10}H_{18}O_5 + H_2O$. Ber. H_2O 7.69.
Gef. » 7.82, 7.60.

[1]) Dies war nöthig, da sonst die ausgeschiedenen Krystalle, obwohl farblos, stets etwas klebrig waren.

An feuchter Luft verwittern die Krystalle nicht.

Löst man gleiche Mengen der beiden Antipoden in Wasser auf, so krystallisirt nach kurzer Zeit das viel schwerer lösliche, racemische Gemisch aus.

Hr. cand. chem. **Ernst Rudin** hat unter Leitung von Hrn. Prof. Osann im mineralogischen Institut der Universität Basel eine Messung von Krystallen der wasserhaltigen **Linkssäure** ausgeführt; wir erlauben uns, diesen Herren auch an dieser Stelle unseren besten Dank auszusprechen.



l-Cineolsäure.

Krystallsystem: Rhombisch.

a:b:c = 0.9815:1:1.4771.

Beobachtet wurden die Formen:

$a = \infty P \breve{\infty} = (100)$
$b = \infty P \check{\infty} = (010)$
$c = \infty P = (110)$
$d = P \check{\infty} = (011)$
$e = P \check{2} = (122)$

Folgende Winkel wurden gemessen:

		gemessen	berechnet
$\infty P : \infty P \breve{\infty}$	(110):(100)	135° 32′	
$P \check{\infty} : P \check{\infty}$	(011):(0$\bar{1}$1)	68° 11′	
$\infty P : \infty P$	(110):(1$\bar{1}$0)	90° 59′	91° 4′
$P \check{\infty}$: 0P (Spaltfl.)	(011):(001)	56° 1′	55° 54′
$P \breve{2} : P \check{\infty}$	(122):(011)	22° 44′	22° 52′
$P \breve{2}$: 0P (Spaltfl.)	(122):(001)	58° 39′	58° 54′

Ausbildung. Kleine Krystalle sind tafelförmig nach $\infty P \breve{\infty}$ (100), seltener nach $P \breve{\infty}$ (011), grössere prismatisch nach der c-Axe ausgebildet. Die Fläche $P \breve{2}$ (122) wurde nur ein einziges Mal beobachtet.

Spaltbarkeit: Vollkommen nach 0P (001).

Optische Eigenschaften: Platten nach $\infty P \breve{\infty}$ (100) zeigen im parallelen Licht starke Doppelbrechung und diagonale Auslöschung. Spaltstücke nach 0 P (001) haben schwache Doppelbrechung und parallele Auslöschung. Im convergenten Lichte zeigen sie ein Axenbild, dessen Axen in der Ebene a c liegen und dessen spitze Bissectrix die Axe a ist. Die Krystalle sind also optisch negativ. Die Brechungsexponenten für a und $\mathfrak{N}$ sind nach einer Messung an dem durch das Doma $P\breve{\infty}[(011):(0\bar{1}1)]$ gebildeten Prisma gefunden:

$$\left.\begin{matrix} \alpha = 1.4798 \\ \gamma = 1.5020 \end{matrix}\right\} \text{für Natrium-Licht.}$$

Der Axenwinkel beträgt: $2V = 25^1/_2{}^0$ für Natrium-Licht.

Die wasserhaltigen Krystalle werden in trockner Luft porzellanartig-weiss, ohne ihre Form zu verändern, der Schmelzpunkt der wasserfreien Säuren liegt bei 138—139°, während die racemische Säure bei 204—206° schmilzt[1]).

$C_{10}H_{16}O_5$.	Ber.	C 55.56,	H 7.40.
d-Säure.	Gef.	55.76,	» 7.41.
l-Säure.	»	» 55.57,	» 7.36.

Die Messung des Drehvermögens[2]) der in Wasser gelösten Säuren im 1 dm-Rohr bei 20° ergab:

Menge der Säure	Gewicht des Lösungsmittels	d^{20}	p	α_D	$[\alpha]_D^{20}$
d-Säure: 1.0054 g	12.2677 g	1.018 g	8.1960	+ 1° 55′	+ 18.56
l-Säure: 0.9484 »	12.9390 »	1.015 »	7.3297	— 1° 26′	— 19.10

Die activen Cineolsäuren sind leicht in Wasser und in Alkohol, in Essigester sowie in kaltem Chloroform löslich (racemische Cineolsäure ist in Chloroform schwer löslich), schwieriger in Aether, schwer löslich in kaltem Benzol und Ligroïn. Aus trocknem Essigester oder Aether krystallisiren sie beim Verdunsten des Lösungsmittels in zu Rosetten an einander gelagerten Blättchen.

Der Unterschied in der Wasserlöslichkeit der optisch-activen und der racemischen Säure ist ebenfalls ein bedeutender. Zur Bestimmung der Löslichkeit wurden gleiche Mengen der fein gepulverten Säuren in verschlossenen Flaschen mit zur völligen Lösung ungenügenden Wassermengen unter häufigem Umschütteln 48 Stunden im Eisschrank stehen gelassen (Temperatur 8°). Dann wurde rasch vom

[1]) Wallach und Gildemeister geben für Cineolsäure den Schmp. 196—197° an; wir konnten an einer selbst aus Cineol dargestellten, sowie an einer sehr reinen, von Schimmel & Comp. bezogenen Säure keinen anderen Schmelzpunkt als 204—206° beobachten.

[2]) Es stand uns leider nur ein älteres Polaristrobometer von Wild zur Verfügung.

Ungelösten abgesogen und das Filtrat bis zur Gewichtsconstanz eingetrocknet. Es ergab sich hieraus:

1 Theil racemische Cineolsäure löst sich bei 8° in 133.3 Theilen Wasser.
1 » active » » » » 8° » 11.2 » » .

Die Löslichkeit der optisch-activen Säuren ist also bei 8° zwölf Mal grösser als diejenige der racemischen, bei steigender Temperatur verschiebt sich das Verhältniss noch bedeutend zu Gunsten der optischen Antipoden.

Zweimal beobachteten wir beim Umkrystallisiren von krystallwasserhaltiger optisch-activer Säure eine vollständige Racemisirung derselben, sowohl mit einer Rechts- als mit einer Links-Säure. Beide Säuren zeigten zuerst den richtigen Schmelzpunkt und bestanden aus schönen Krystallen, das Umkrystallisiren wurde mit aller Vorsicht (bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur) vorgenommen, dennoch besassen die sich ausscheidenden Säuren alle Eigenschaften der racemischen Verbindung und erwiesen sich als optisch inactiv. Wir wissen keine Erklärung für diese Thatsache, können jedoch anführen, dass diese Säuren beide längere Zeit, die eine über die Frühjahrs-, die andere über die Herbst-Ferien aufbewahrt worden waren.

Oftmals erhielten wir, besonders beim Krystallisiren der Rechtssäure aus Wasser, eine Säure vom Schmp. 123—126°. Dieselbe entstand hauptsächlich beim raschen Verdunsten der Lösung in vacuo; die Krystalle waren keine grossen, klaren Platten oder Prismen, wie bei der Verbindung vom Schmp. 79°, sondern kleinere, zusammengebackene, geriffelte und gestreifte Gebilde. Sie besassen jedoch ebenfalls 1 Mol. Krystallwasser (ber. H_2O 7.69, gef. H_2O 7.58) und schmolzen nach dem Verluste desselben genau bei 138—139°, ebenso wie die früher beschriebene Säure. Bei der Linkssäure bekamen wir diese Substanz nur einmal. Werden die wasserfreien, optisch-activen Säuren über den Schmelzpunkt erhitzt (160—170°), so destillirt ein Theil unzersetzt über, ein anderer verwandelt sich in das Anhydrid, daneben entstehen Methylheptenon und weitere Zersetzungsproducte.

Anhydrid der *d*-Cineolsäure.

Vor einem Jahre haben A. Werner und H. E. Conrad[1]) in dieser Zeitschrift eine Mittheilung über die optisch-activen Transhexahydrophtalsäuren gebracht. Zu den bemerkenswerthesten Ergebnissen dieser interessanten Arbeit scheint uns die Thatsache zu zählen, dass die Anhydride dieser Säuren höher (um 24°) als die Hydrate schmelzen, wie das Anhydrid der Camphersäure, der *cis*-Hexahydroisophtalsäure u. s. w.; ferner, dass diese An-

[1]) Diese Berichte 32, 3046.

hydride ein umgekehrtes und viel grösseres Drehungsvermögen zeigen als die Hydrate (∓ 76° statt ± 18.3°).

In unserem Falle verhält sich das Anhydrid (aus Materialmangel wurde nur dasjenige der Rechtssäure dargestellt) normal, es schmilzt tiefer als das Hydrat (wobei allerdings die Schmelzpunktsdifferenz nur 30° beträgt, im Gegensatz zu den entsprechenden racemischen Verbindungen, wo dieselbe 129° ist, ferner liegt auch der Schmelzpunkt des optisch-activen Anhydrids 31° höher als derjenige des racemischen) und zeigt eine Drehung im gleichen Sinne, wie dieses, sie ist jedoch doppelt so stark.

Um bei möglichst niedrigen Temperaturen arbeiten zu können, beabsichtigten wir, das Anhydrid der optisch-activen Säuren mittels Acetylchlorid darzustellen. Wir behandelten zuerst versuchsweise racemische Säure mit Acetylchlorid; da jedoch auf solche Weise auch nach längerem Kochen keine Spur von Anhydrid gebildet wurde, so verwandten wir, wie seiner Zeit Wallach[1]), Essigsäureanhydrid.

2 g trockne Rechtscineolsäure werden mit Essigsäureanhydrid 2 Minuten lang gekocht, worauf Essigsäure und Essigsäureanhydrid unter vermindertem Druck abdestillirt werden. Unter 15 mm Druck geht das Anhydrid der Rechtscineolsäure bei 165—167° über (für das racemische Anhydrid giebt Wallach den Siedepunkt 157° bei 12—13 mm an) und erstarrt sofort in der Vorlage zu schönen Krystallen, da aber diese Destillation nicht ganz ohne Zersetzung vor sich zu gehen scheint, wie der Geruch nach Methylheptenon beweist, so zogen wir es vor, die nach dem Verjagen des Essigsäureanhydrides im Destillirkölbchen zurückbleibende, weisse, krystallinische Masse in kaltem Benzol aufzunehmen, worin etwa noch vorhandenes Hydrat nur sehr schwer löslich ist. Lässt man das Benzol über Schwefelsäure langsam verdunsten, so scheiden sich wasserhelle, grosse, sechsseitige Tafeln (nach 0P) ab, deren Schmelzpunkt bei 108° liegt (sie werden schon einige Grade vorher weich). Die Substanz ist in kaltem Ligroïn schwer löslich.

$C_{10}H_{14}O_4$. Ber. C 60.60, H 7.07.
Gef. » 60.86, » 7.11.

In trocknem Benzol gelöst, zeigt das Anhydrid der Rechtscineolsäure die specifische Drehung $[\alpha]_D^{20} = + 45.37°$.

Gewicht des Anhydrids	Gewicht des Lösungsmittels	d^{20}	p	α_D^{20}	$[\alpha]_D^{20}$
0.8582 g	10.4629 g	0.895	8.2024	+ 3°2′	+ 45.37°.

Basel, Organisch-chemisches Laboratorium. (Prof. Nietzki.)

[1]) Ann. d. Chem. 258, 319.

593. Jacob Meisenheimer: Ueber Nitroanthracen.

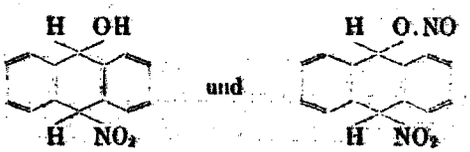
[Vorläuf. Mittheilung aus d. m. Laboratorium d. Acad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 10. December.)

Vor 20 Jahren haben Liebermann und Lindemann[1]) die Einwirkung der rothen Dämpfe, welche sich bei der Reduction von concentrirter Salpetersäure mit arseniger Säure entwickeln, auf Anthracen studirt, in der Absicht, vielleicht auf diese Weise zu dem bislang unbekannten Nitroanthracen zu gelangen. Sie erhielten bei diesen Untersuchungen eine Reihe stickstoffhaltiger Verbindungen, deren Constitution nicht mit Sicherheit festgestellt wurde; Nitroanthracen unter den Reactionsproducten nachzuweisen, gelang ihnen nicht.

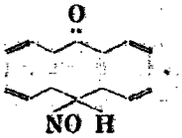
Ich habe vor einiger Zeit die Untersuchung dieser interessanten Körper wieder aufgenommen und will hier, veranlasst durch die im vorletzten Hefte dieser Berichte von Julius Schmidt veröffentlichte Arbeit: »Ueber Einwirkung von salpetriger Säure auf Phenanthren«, kurz die bereits gewonnenen Resultate mittheilen:

Salpetrige Säure wirkt nach Liebermann und Lindemann in verschiedener Weise auf Anthracen ein. Man erhält je nach den Bedingungen, unter welchen man arbeitet, zwei verschiedene Producte, das Salpetersäureanthracen, $C_{14}H_{10}.NO_3H$, und das Untersalpetersäureanthracen, $C_{14}H_{10}.N_2O_4$. Meinen bisherigen, noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen zu Folge dürfte das Salpetersäureanthracen das Dihydronitranthranol, das Untersalpetersäureanthracen dessen Salpetrigsäureester darstellen, entsprechend den Formeln



Salpetersäureanthracen Untersalpeteräureanthracen.

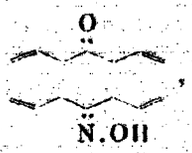
Beide Körper liefern beim Behandeln mit Natronlauge, Ersterer nur zum Theil, Letzterer ausschliesslich, eine Verbindung $C_{14}H_9NO_2$, der die genannten Autoren die Constitution eines Nitrosoanthrons,



zusprechen.

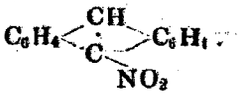
[1]) Diese Berichte 13, 1584.

Diese Formel ist nach unseren heutigen Anschauungen umzuändern in



der Körper müsste also identisch sein mit dem Monoxim des Anthrachinons, welches von Goldschmidt[1]) aus Anthrachinon und Hydroxylamin gewonnen und von Schunck und Marchlewski[2]) genauer untersucht worden ist. Nach Letzteren bildet das Anthrachinonmonoxim hellgelbe Nädelchen, welche über 200° sublimiren, bei raschem Erhitzen constant bei 224° schmelzen und sich in Alkalien mit braunrother Farbe lösen. Das Nitrosoanthron Liebermann's dagegen schmilzt bei 146° und ist alkaliunlöslich.

Es gelang mir, zu beweisen, dass das sogenannte Nitrosoanthron thatsächlich nichts Anderes ist als das gesuchte Nitroanthracen,



Der Beweis ist folgender:

Durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure wird der Körper $C_{14}H_9.NO_2$ übergeführt in eine Base $C_{14}H_9.NH_2$, welche in allen ihren Eigenschaften mit dem Mesoanthramin identisch ist, das von Goldmann[3]) durch Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf Anthranol dargestellt worden ist.

Ein zweiter Beweis für die Richtigkeit der Formel des Nitroanthracens liegt darin, dass derselbe Körper auch durch directe Nitrirung des Anthracens unter geeigneten Umständen in sehr guter Ausbeute erhalten werden kann, wie später berichtet werden wird.

Reduction des Mesonitroanthracens zu Mesoanthramin.

1 g Nitroanthracen wird in 20 ccm Eisessig kochend gelöst. Dazu giebt man eine warme Lösung von 10 g Zinnchlorür in 10 ccm concentrirter Salzsäure. Nach wenigen Augenblicken entfärbt sich die anfangs intensiv gelbe Lösung fast vollständig, und es scheiden sich gelbliche, glänzende Nädelchen ab, welche wohl ein Zinndoppelsalz darstellen. Man kocht zur Vollendung der Reaction noch einige Minuten, lässt erkalten und filtrirt. Die Krystalle werden mit Eisessig, verdünnter Salzsäure, Alkohol und Aether gewaschen.

---

[1]) Diese Berichte 16, 2173. [2]) Diese Berichte 27, 2125.
[3]) Diese Berichte 23, 2523.

Die so erhaltenen Krystalle (1.4 g) werden mit verdünntem Ammoniak in der Kälte zersetzt. Die gelb gefärbte, freie Base wird mit Alkohol aufgenommen. Dann filtrirt man von dem abgeschiedenen Zinnhydroxyd ab und fällt die alkoholische Lösung durch vorsichtigen Zusatz von Wasser. Man erhält so das Mesoanthramin in schönen, gelben Blättchen, welche sehr unscharf nach vorheriger theilweiser Zersetzung schmelzen und sich in fast allen organischen Lösungsmitteln sehr leicht lösen. Die alkoholische Lösung ist gelb mit grüner Fluorescenz.

Zur genauen Identificirung wurde die Base in ihre Monoacetylverbindung übergeführt. Hierzu übergiesst man die Base mit wenig Essigsäureanhydrid. Sie geht leicht in der Kälte in Lösung; nach wenigen Augenblicken schon scheidet sich die Monoacetylverbindung aus. Diese ist ziemlich schwer löslich in Alkohol und schmilzt nach einmaligem Umkrystallisiren aus diesem Lösungsmittel bei 273—274°. Schwach grünlich gefärbte Nadeln, welche sich in Alkohol mit prachtvoll blauer Fluorescenz lösen.

$C_{16}H_{13}NO$. Ber. C 81.70, H 5.53, N 5.69.
Gef. » 81.10, » 5.67, » 6.20.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

594. A. Eibner und Fr. A. Senf: Ueber eine Anlagerungsreaction bei Nitrilen.

[Vorläufige Mittheilung aus dem organisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München.]

(Eingegangen am 10. December.)

W. von Miller und J. Plöchl haben bekanntlich die Kenntniss der sog. Schiff'schen Basen, der Anhydroproducte aus aromatischen Aminen und Aldehyden, durch zahlreiche Untersuchungen gefördert und kamen zu dem Schlusse, dass die diesen Verbindungen charakteristische Gruppe $>C:N.$ in weitem Umfange die Reactionen des Aldehydradicales zeigt. Sie erwarteten daher u. A. auch, dass aromatische Anhydroverbindungen dieser Art, wie Benzylidenanilin u. s. w., bei der Behandlung mit Cyankalium in alkoholischer Lösung die Benzoïnreaction zeigen würden. Das Experiment lehrte jedoch, dass Benzylidenanilin in diesem Falle nicht mit Benzaldehyd verglichen werden kann. Die Benzoïnreaction selbst trat nicht ein. Es wur-

den zwar geringe Mengen eines partiellen Benzoïns von der Formel

$$C_6H_5.CH.NH.C_6H_5$$
$$O:C.C_6H_5$$

erhalten, die Hauptreaction jedoch verlief in anderem Sinne und lieferte zwei isomere Säureamide, welchen von Miller und Plöchl folgende Constitution beilegten:

$$C_6H_5.CH.NH.C_6H_5$$
$$O:C.N:CH.C_6H_5\ ^1).$$

Im weiteren Verlaufe der Reaction wurde sodann eine durch Anlagerung von Blausäure an das Säureamid und nachfolgende Verseifung entstanden gedachte Säure von der Form:

$$C_6H_5.CH.NH.C_6H_5$$
$$HO.C.N:CH.C_6H_5$$
$$HOOC$$

aufgefunden.

Die hier erwähnten substituirten Säureamide wurden später von den genannten Forschern, nachdem sie die Rolle des Cyankaliums bei der Reaction erkannt hatten, durch Einwirkung von Benzaldehyd auf die Anlagerungsproducte von Blausäure an die Schiff'schen Basen bei Gegenwart von alkoholischem Kali dargestellt:

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH.NH.C_6H_5 \\ \quad C:N \\ +\ O:CH.C_6H_5 \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} C_6H_5.CH.NH.C_6H_5 \\ O:C.N:CH.C_6H_5. \end{matrix}$$

Diese letztere Reaction scheint nun, da sie in der Folge auch bei den entsprechenden Derivaten aliphatischer Aldehyde eintrat, mit der Benzoïnreaction in der That wenig gemein zu haben und sich vielmehr als eine complicirtere Umlagerungsreaction der Nitrilgruppe darzustellen.

Der Eine von uns nahm daher an, dass die Bildung jener Amide sich von selbst, also ohne das von von Miller und Plöchl stets angewandte und für die Benzoïnreaction typische Cyankali oder Alkali vollziehen könne. Dies ist, wie wir vor 2 Jahren feststellten, bei dem Nitrile des Propylidenphenylhydrazons in der That der Fall.

Von Hrn. Prof. W. von Miller mit dem Studium dieses Körpers betraut, erhielt Hr. Senf durch die bisher übliche Behandlung dieses Hydrazones mit Cyankalium in alkoholischer Lösung nach nicht geringem Aufwand von Zeit und Mühe einen aus Petroläther

[1] Diese Berichte 29 [1896], 1729—1741.

in rhombischen Tafeln krystallisirenden Körper vom Schmp. 123°, welcher das substituirte Säureamid

$$CH_3.CH_2.CH.NH.NH.C_6H_5$$
$$O{:}C.N{:}CH.C_6H_5$$

darstellt.

0.2814 g Sbst.: 0.7451 g CO_2, 0.1785 g H_2O. — 0.2591 g Sbst.: 0.6896 g CO_2, 0.1667 g H_2O. — 0.1592 g Sbst.: 22.1 ccm N (22°, 720 mm).

$C_{17}H_{18}ON_2$. Ber. C 72.60, H 6.76, N 14.99.
Gef. » 72.22, 72.59, » 7.05, 7.15, » 15.10.

Nicht leichter gewinnt man diesen Körper durch Behandeln des Nitriles des Propylidenphenylhydrazons vom Schmp. 42° mit Benzaldehyd und alkoholischem Kali. Löst man dagegen das eben genannte Nitril in Alkohol und setzt 1 Mol. Benzaldehyd ohne weiteres Condensationsmittel zu, so scheiden sich innerhalb 24 Stunden von selbst prachtvolle, wasserhelle, rhombische Krystalle des oben genannten Amides vom Schmp. 123° ab. Die Ausbeute ist sehr gut.

Da sich also die Richtigkeit der obigen Vermuthung bestätigte, beabsichtigt der Eine von uns Beiden, nachdem Hr. Senf durch inzwischen erfolgte Anstellung an der weiteren Mitarbeiterschaft verhindert ist, die Grenzen dieser Anlagerungsreaction bei Nitrilen von Hydrazonen zu ermitteln, sowie auch entsprechende Versuche mit denen der Anilverbindungen und bei einfacheren Nitrilen anzustellen.

595. Paul Cohn: Ueber o,o-Dichlorbenzidin.

(Eingegangen am 26. November.)

Das Benzidin hat als Muttersubstanz des ersten substantiven Baumwollfarbstoffes (des Congo-Roth) besondere technische Bedeutung erlangt. Von den möglichen symmetrischen Chlorderivaten des Benzidins ist die *m*-Chlordiamidodiphenylbase (Schmp. 163°) durch Laubenheimer[1]) und Schultz[2]) bereits bekannt.

Ueber das Orthoderivat findet sich ausser in der Patentliteratur keinerlei Angabe vor. Dagegen ist in dem D.R.-P. 94410[3]), sowie im Zusatz-Patente 97101 ein Dichlorbenzidin beschrieben, das auch von verschiedenen Firmen als Ausgangsmaterial zur Darstellung von Baumwollfarbstoffen benutzt wurde. Zu nennen wäre hier das Tolylenroth (1896)[4]) der Firma C. Oehler in Offenbach, durch Kuppeln von Dichlorbenzidin mit 2 Molekülen 2-Naphtylamin-3.6-di-

[1]) Diese Berichte 8, 1625. [2]) Diese Berichte 17, 464.
[3]) P. Friedländer, Fortschritte der Theerfarbenfabrikation 4, 73.
[4]) Chem.-Ztg. 1900, 904.

sulfosäure. Die Firma Levinstein Ltd. in Manchester hat ebenfalls das Dichlorbenzidin mit verschiedenen Componenten in den Handel gebracht; mit Amido-*R*-Salz als Dianolbrillantroth *X* (10 B), mit Brönner-Säure (2-Naphtylamin-6-sulfosäure als Dianolbrillantroth 6 B und mit Naphtionsäure als Dianolbrillantroth 12 B.

o, *o*-Dichlorbenzidin, $NH_2.C_6H_3Cl.C_6H_3Cl.NH_2$.

Zur Darstellung dieses Dichlorbenzidins schlagen die Patentnehmer den Weg über das bereits von Strakosch[1]) beschriebene Diacetbenzidin (Schmp. 315°) ein, welches sich jedoch in bedeutend besserer Ausbeute nach Pawlewski[2]) durch Einwirkung von Thiacetsäure auf Benzidin erhalten lässt. Das Diacetbenzidin wurde dann weiter in schwefelsaurer Lösung mittels unterchlorigsaurem Natrium chlorirt, aus dem chlorirten Diacetbenzidin erhält man durch Verseifung mit concentrirter Salzsäure die freie Base. Sie krystallisirt aus verdünntem Alkohol in schönen, hellbraunen Nadeln und zeigte einen constanten Schmelzpunkt von 132—133°.

0.1595 g Sbst.: 0.3320 g CO_2, 0.0585 g H_2O.

$C_{12}H_{10}Cl_2N_2$. Ber. C 56.98, H 3.95.
Gef. » 56.76, » 4.07.

Falls man annimmt, dass das Chlor bei der Einwirkung auf Diacetbenzidin in beide Kerne symmetrisch eingreift, musste dieser Körper wegen seiner Verschiedenheit von dem bekannten *m*. *m*-Derivat als ein Di-ortho-Derivat anzusehen und aus *o*-Nitrochlorbenzol darstellbar sein. Es gelingt nun auch thatsächlich, durch Reduction von *o*-Nitrochlorbenzol[3]) und darauf folgende Umlagerung mit concentrirten Säuren dieselbe Dichlordiphenylbase zu erhalten. Es wurde dabei folgendermaassen verfahren: 20 g *o*-Nitrochlorbenzol wurden in Alkohol gelöst und mit der entsprechenden Menge Zinkstaub und Natronlauge behandelt. Beim fortgesetzten Eintragen des Zinkstaubes beginnt sich in Folge der lebhaften Reaction die Masse bald von selbst zu erwärmen und von dem sich bildenden Azokörper roth zu färben. Die Wärmeentwickelung ist dabei anfangs eine sehr starke, und man muss durch andauernd kräftiges Schütteln für eine gründliche Durchmischung, sowie durch erstmalige Kühlung und späteres Erhitzen der Substanz für einen geregelten Gang der Reaction Sorge tragen. Nach 1½ Stunden ist die Reduction unter Bildung des kaum gefärbten Hydrazokörpers beendet. Man filtrirt heiss vom Zinkat, das zweckmässig noch einmal mit Alkohol ausge-

[1]) Diese Berichte 5, 236. [2]) Diese Berichte 31, 662.

[3]) Der chemischen Fabrik Griesheim bei Frankfurt bin ich für die liebenswürdige Ueberlassung eines grösseren Quantums reinen *o*-Nitrochlorbenzols (Schmp. 32°) zu besonderem Danke verpflichtet.

kocht wird, ab, dampft ein und behandelt in der Siedehitze mit concentrirter Salzsäure. Beim Erkalten krystallisirt das salzsaure Salz, welches durch Umkrystallisiren aus angesäuertem Wasser rein erhalten wird. Zur Darstellung des Dichlorbenzidins fällt man die Lösung des Hydrochlorates in der Wärme mit Ammoniak und krystallisirt aus Alkohol um. Die so gewonnene Diphenylbase stimmte ebenso wie das entsprechende Dibenzoylproduct in seinen Eigenschaften, Schmelzpunkt u. s. w. mit dem nach den Angaben des citirten Patentes dargestellten Dichlorbenzidin vollkommen überein und wäre dadurch der Beweis für die Constitution des letzteren Körpers erbracht.

Chlorhydrat, $C_{12}H_{10}Cl_2N_2.2HCl$.

Aus dem technischen Producte, welches von der Firma Levinstein Ltd. in Manchester bezogen wurde, erhält man durch Lösen in schwach angesäuertem, heissem Wasser, sowie Fällen der filtrirten Lösung mit concentrirter Salzsäure das Chlorhydrat der Base in Form gelblich-weisser Nädelchen. Zur weiteren Reinigung krystallisirt man aus Alkohol um. Mit Bromwasser giebt das Salz einen grünen Niederschlag, ebenso entsteht mit Kaliumbichromat eine Grünfärbung. Dieselbe Farbenreaction zeigt sich mit Eisenchlorid und Chlorkalk, doch schlägt die Grünfärbung hier sehr rasch in Braun oder Dunkelroth um. Das Salz ist leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser, unlöslich in Benzol. Mit Alkali fällt die freie Base vom Schmelzpunkt 132—133° aus.

0.1000 g Sbst. (nach Carius): 0.1700 g AgCl.

$C_{12}H_{10}Cl_2N_2.2HCl$. Ber. Cl 43.56. Gef. Cl 42.99.

Das daraus durch Zusatz einer concentrirten Platinchloridlösung in der Kälte dargestellte Platindoppelsalz fällt als ein gelber Niederschlag aus, der weder erwärmt noch in der Wärme gefällt oder getrocknet werden darf, da er sich hierbei sofort unter grüner Färbung zersetzt. In Folge der leichten Oxydirbarkeit musste von einer Analyse abgesehen werden. In Lösung, am Besten in schwach verdünnter Salzsäure, ist der Körper längere Zeit haltbar. Das Sulfat scheidet sich durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zu einer alkoholischen Lösung der chlorirten Diphenylbase leicht ab. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt bildet das Salz hellbraune Krystalle, welche analog dem Benzidinsulfat in heissem Wasser sehr schwer löslich sind. Dasselbe charakteristische Verhalten zeigten das Nitrat und Oxalat.

Dibenzoyl-dichlorbenzidin, $C_{12}H_6Cl_2(NH.CO.C_6H_5)_2$.

Zur weiteren Identificirung der nach den Angaben des citirten Patentes erhältlichen Benzidinbase mit der aus *o*-Nitrochlorbenzol gewonnenen wurden die entsprechenden Benzoylproducte dargestellt.

Aus Xylol krystallisirt, erwiesen sich dieselben unter dem Mikroskop als identisch: prächtige, weisse, büschelförmig angeordnete Nadeln von gleichem Schmelzpunkte (265°).

0.1227 g Sbst.: 0.3019 g CO_2, 0.0419 g H_2O.

$C_{26}H_{18}Cl_2O_2N_2$. Ber. C 67.67, H 3.90.

Gef. » 67.13, » 3.79.

Tetrazofarbstoff durch Kuppeln von o,o-Dichlorbenzidin mit Naphtionsäure.

5 g Dichlorbenzidin wurden mit der berechneten Menge Natriumnitrit in schwach salzsaurer Lösung diazotirt und mit der äquivalenten Menge naphtionsauren Natriums bei Gegenwart von krystallisirtem Natriumacetat gekuppelt. Der entstehende rothe Farbstoff färbt auf Baumwolle in blaustichigen, rothen Tönen an. Die Färbung wird selbst von verdünnter Essigsäure nicht verändert, während der entsprechende Benzidinfarbstoff (Congoroth) bekanntlich durch Essigsäure sofort blau gefärbt wird. Die sauren Eigenschaften des orthoständigen Chlors zeigen sich auch insofern in den Eigenschaften des entsprechenden Farbstoffes, als dieser nur in schwach saurem Bade gut zieht, während die meisten Benzidinfarbstoffe aus Soda gefärbt werden müssen.

Wien. Technologisches Gewerbemuseum.

596. A. Nabl: Berichtigung.

(Eingegangen am 11. Dezember.)

Bezugnehmend auf meine »Vorläufige Mittheilung: Ueber die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Thiosulfate«, bemerke ich, dass die von mir vermuthete Gleichung:

$$2Na_2S_2O_3 + HO.OH = Na_2SO_4 + Na_2SO_3 + S_2H.OH$$

nicht dem thatsächlichen Befunde entspricht. Diese Annahme wurde auf Grund von Titrationen gemacht, die das Molekulargewicht des fraglichen Körpers als 80 angaben. Wie ich jetzt feststellte, verläuft die Reaction, vorausgesetzt, dass das entstehende Alkali neutralisirt wird, fast quantitativ nach: $2Na_2S_2O_3 + HO.OH = Na_2S_4O_6 + 2NaOH$. Neutralisirt man nicht, so wirkt die Natronlauge, wie bekannt zersetzend, auf das Natriumtetrathionat zurück, wobei in diesem Falle durch das Wasserstoffsuperoxyd, neben Natriumthiosulfat und Natriumsulfit, noch Natriumsulfat entsteht.

Diese beiden Reactionen, die nicht genau aus einander gehalten wurden, und über deren quantitativen Verlauf ich in einer ausführlicheren Mittheilung berichten werde, führten zu der irrigen Ansicht,

dass neben dem Natrium-Sulfat und -Sulfit noch die basisch reagirende Verbindung $S_3H.OH$ angenommen werden könne, deren Molekulargewicht 82 betragen hätte. Die erwähnte fluorescirende Verbindung ist wahrscheinlich eine Verbindung eines der Lakmusfarbstoffe mit Baryumtetrathionat.

597. Martin Hahn: Chemische Vorgänge im zellfreien Gewebsaft von Arum maculatum.

(Eingegangen am 17. Dezember.)

Die Erscheinung der Selbsterwärmung der Pflanzen hat seit langer Zeit die Botaniker beschäftigt. Lamarck's erster Beobachtung über die Erwärmung der Kolben von Arum maculatum (1777) sind zahlreiche Publicationen gefolgt (Hubert, Saussure, de Vries und Vrolick, Garreau, Hoppe, Kraus, Knoch u. A.), und es sind auch weitere Beobachtungen an anderen Pflanzen (Cycadeen, Palmen u. a.) undanderen Pflanzentheilen (Stengeln, Blättern, Früchten, Keimpflanzen etc.) gemacht worden. Uebereinstimmend wird die Selbsterwärmung in neuerer Zeit mit einer energischen Athmung der Pflanzen in Verbindung gebracht, umsomehr, als schon von Saussure und Garreau dargethan werden konnte, dass die Intensität der Erwärmung vom Sauerstoffconsum abhängig ist. Durch die Beobachtung von Kraus[1]) an den Kolben von Arum italicum wurde es wahrscheinlich gemacht, dass der Verlust an Trockensubstanz während der Erwärmung wesentlich auf Kosten der Kohlehydrate zu setzen ist, und die Untersuchungen von Knoch[2]) über die stofflichen Veränderungen in den Karpell-Anhängseln von Victoria regia haben jedenfalls keinen directen Beweis gegen diese Annahme gebracht. Aus dem relativ kleinen Analysenmaterial ist sicher ein Verschwinden der Dextrose und Stärke, sowie aus Kraus' Versuchen auch noch eine Zunahme der Pflanzensäure zu constatiren. Die Untersuchungen der früheren Beobachter wurden sämmtlich an festen Pflanzentheilen ausgeführt, also an lebenden Zellen, und erst nachdem die Erwärmung eingetreten war, wurden die Zellcomplexe abgetödtet, extrahirt und analysirt.

Nach den Beobachtungen über die Zymase, die E. Buchner an dem Hefepressaft angestellt hat, erschien es mir denkbar, dass die

[1]) Kraus, über die Blüthenwärme von Arum italicum. Abhandlung der naturforschenden Gesellschaft zu Halle a/S. 1885.

[2]) Knoch, Untersuchungen über die Morphologie, Biologie und Physiologie der Blüthe von Victoria regia. Dissertation Marburg 1897.

von E. Buchner und mir seinerzeit ausgearbeitete Methode auch für die Aufklärung dieser Vorgänge, der Athmung und Selbsterwärmung, im Pflanzenreich geeignet sein könnte, und dass es auch hier gelingen könnte, durch Verreibung und Auspressung von Pflanzentheilen einen von organisirten Gebilden freien Saft zu gewinnen, in welchem die chemischen Processe, die der Athmung zu Grunde liegen, ohne Mitwirkung von lebenden Zellen eintreten. Als geeignetstes Material mussten von vornherein die Kolben von Arum maculatum erscheinen, die nach den Beobachtungen früherer Autoren eine so starke Selbsterwärmung (bis 15° Differenz gegen die Lufttemperatur) zeigen und hier am Orte in grosser Masse zu sammeln waren. Da immerhin eine ganze Zahl von Vorversuchen nothwendig waren, um die passendste Untersuchungsmethode festzustellen, und das Material nur während einiger Wochen erhältlich war, die an dem Saft beobachteten Phänomene aber zum Theil sehr vergänglicher Natur waren, so sind die Untersuchungen naturgemäss vielfach lückenhaft geblieben.

Die Exemplare von Arum maculatum wurden stets früh morgens gesammelt und so rasch wie möglich verarbeitet. Es wurden gewöhnlich mehrere Hundert Exemplare in Arbeit genommen, das Scheidenblatt entfernt und nun der Kolben in zwei Theile zerlegt, nämlich in den oberen, sterilen, keulenförmigen und den unteren, blüthentragenden. Diese Theile wurden gesondert verarbeitet in der Erwartung, dass die daraus gewonnenen Säfte vielleicht verschiedene Eigenschaften besitzen könnten. Sie wurden zunächst in der Hackmaschine zerkleinert, dann mit dem gleichen Gewichtstheil Quarzsand und dem zehnten Theil Kieselguhr gut verrieben; der resultirende Teig wurde bei 300 Atmosphären Druck ausgepresst. Der Saft aus dem oberen Theil, den Keulen, der kurz »Keulensaft« genannt werden soll, war stets nach dem Filtriren durch gedichtete Papierfilter völlig klar und völlig frei von organisirten Gebilden, soweit die mikroskopische Untersuchung Schlüsse zulässt. Der Saft färbte sich beim Stehen rasch dunkelgrünschwarz (Tyrosinase Bertrand?), reagirte anfangs neutral, mitunter auch schwach alkalisch, nahm aber beim Stehen in der Wärme einen röthlichen bis ausgesprochen rothen Ton an und reagirte dann sauer. Der Saft aus dem unteren Theil, der »Blüthenstandsaft«, war häufig schleimiger, hatte zunächst einen mehr gelben Farbenton, der aber auch beim Stehen in der Kälte rasch grünlich wurde. Im übrigen verhielt er sich genau wie der Keulensaft. Eine schwache Blaufärbung, die auf Jodzusatz eintritt, verschwindet in beiden Fällen rasch wieder, und es gelingt so, eine grosse Menge von $^1/_{10}$-normal Jodlösung zu entfärben. Eine dauernde Blaufärbung ist kaum zu erzielen. Fehling'sche Lösung wird von beiden Säften stark reducirt, beim Kochen tritt Eiweiss in Flocken auf, auch die übrigen Eiweissreactionen fallen positiv aus. Auf Zusatz

von Alkalien färben sich die Säfte schön blaugrün, auf Zusatz von Säuren roth. Bezüglich der Untersuchungsmethode sei bemerkt, dass die Saftproben zu 20 ccm in Kolben nach Meissl mit Schwefelsäureventil gebracht, mit 0.5 ccm Toluol versetzt und sodann im Thermostaten bei 25° gehalten wurden. Nach Beendigung der Digestion wurden die Proben neutralisirt, aufgekocht, auf 100 ccm aufgefüllt, durch trockne Filter abfiltrirt und in einem aliquoten Theil des Filtrates der Stickstoff nach Kjeldahl, der Zucker nach Allihn-Soxhlet bestimmt. Auf die Sterilität der Proben wurde selbstverständlich geachtet.

Der Rückstand betrug ca. 4—6 pCt., davon waren etwa 15 pCt. anorganische Bestandtheile; der Eiweissgehalt bewegte sich in den Grenzen von 1—2 pCt., der Gehalt an Kohlehydraten war gleichfalls sehr wechselnd, dürfte aber, auf Traubenzucker berechnet, durchschnittlich etwa 1—2 pCt. betragen. Es konnte zunächst die Anwesenheit eines diastatischen Fermentes constatirt werden. Der Zuckergehalt nimmt nämlich im Allgemeinen beim Stehen im Eisschrank zu. So ergaben 20 ccm Keulensaft, die gleich nach dem Auspressen zum Sieden erhitzt wurden, 167.2 mg Traubenzucker, 20 ccm des gleichen Saftes nach 24 Tagen im Eisschrank dagegen 218 mg. Am deutlichsten tritt die Wirkung des hydrolysirenden Fermentes in Erscheinung, wenn man die zuckerzerstörende Eigenschaft des Saftes, welche gleich näher erörtert werden soll, und die einen klaren Einblick in die diastatische Thätigkeit sehr erschwert, durch Eintrocknen des Saftes im Vacuum bei 30° aufhebt. Dadurch werden die etwa noch vorhandenen anderen Kohlehydrate in Zucker übergeführt, der seinerseits während des Eindampfens durch die zuckerzerstörende Eigenschaft des Saftes verschwindet, und man erhält nun einen Trockenpresssaft von ganz geringem, aber constantem Zuckergehalt, dessen Lösung auf Rohrzucker invertirend wirkt. Eine ca. 3-procentige Lösung vom Trockenrückstand eines Blüthenstandssaftes wird mit 2 g Rohrzucker versetzt; 20 ccm, gleich zum Kochen erhitzt, ergeben 42 mg Traubenzucker; 20 ccm, 1—2 Stdn. auf 60° erhitzt, ergeben nach 4 Tagen 248.4 mg Traubenzucker; 20 ccm, 4 Tage digerirt, ohne vorhergehende Erhitzung, ergeben 410.4 mg Traubenzucker. Es hatte also eine ziemlich vollständige Hydrolyse des Rohrzuckers stattgefunden, und die Erhitzung auf 60° hatte das Enzym zwar nicht vernichtet, aber in seiner Wirkung bereits geschwächt.

Ausser diesem, auf Kohlehydrate wirkenden Enzym konnte auch noch ein proteolytisches Enzym in beiden Saftarten nachgewiesen werden. Digerirt man eine Probe der beiden Säfte einen oder mehrere Tage lang bei 25°, so bemerkt man, dass die Eiweissstoffe beim Erhitzen des Saftes, auch nach dem Neutralisiren, nicht mehr ausfallen, oder jedenfalls nur in viel geringeren Mengen auftreten.

So verminderte sich die Menge des Coagulats in 20 ccm Saft während 11 Tagen von 0.1635 g auf 0.036 g, in 20 ccm einer Trockenpresssaftlösung innerhalb zweier Tage von 0.120 g auf 0.06 g. Gleichzeitig steigt der Stickstoffgehalt des Filtrates, aber nicht entsprechend dem Verluste des Coagulats, eine Thatsache, die zunächst nur festgestellt, aber nicht gedeutet werden soll, weil erst eingehendere Untersuchungen darüber vollen Aufschluss bringen können.

Die interessanteste Beobachtung aber, die an diesen Säften gemacht werden konnte, ist die, dass der frische Saft, wenn er einen oder mehrere Tage digerirt wird, seinen Zuckergehalt ganz oder bis auf Spuren einbüsst. Diese Erscheinung trat in allen Säften ein, die aus wirklich frischen Exemplaren gewonnen wurden, während nach einer Periode schlechten Wetters gesammelte Kolben, die sich weich anfühlten, keinen Saft lieferten, welcher eine deutliche Zuckerzerstörung zeigte. Die Erscheinung war eine sehr rasch vorübergehende, sodass sie vielfach schon nach einer 12—24-stündigen Aufbewahrung im Eisschrank beim nachträglichen Digeriren nicht mehr eintrat.

20 ccm; bei 25° digerirt.

No.	Saftprobe	Zuckergehalt vor der Digestion	Zuckergehalt nach der Digestion	Dauer der Digestion in Tagen	Bemerkungen
1.	Keulensaft 5	189.6	0	6	—
2.	» 5	189.6	143.2	6	½ Stunde auf 60° erhitzt.
3.	Blüthenstandssaft 5	364.4[1])	91.6 mg	2	in Wasserstoffatmosphäre.
4.	» 5	364.4	32.4 »	30	desgl.
5.	Keulensaft 6	167.2	Spuren	4	—
6.	» 6	167.2	»	4	—
7.	» 6	167.2	72 mg	4	½ Stunde auf 60° erhitzt.
8.	» 6	167.2	20.9 »	2	mit Luftdurchleitung.
9.	» 6	167.2	0 »	2	mit Wasserstoffdurchleitung.
10.	10 ccm Keulensaft und 10 ccm Blüthenstandssaft 8	148	5 »	11	—

Zu dieser Tabelle sei noch Folgendes bemerkt. Die Controllproben wurden stets im Beginne der Digestion durch Aufkochen gewonnen, dann aber noch eine entsprechend lange Zeit bei 25° unter Toluol-Zusatz digerirt. Die Zuckerzahlen geben insofern keinen vollen

[1]) Die Probe hatte bereits 9 Tage im Eisschrank gestanden, ehe sie zur Controlle diente.

Einblick in das zuckerzerstörende Vermögen der Präparate, als die Säfte ja noch neben dem im Beginne der Digestion bestimmten Zucker andere, durch das vorhandene diastatische Ferment in Zucker zu verwandelnde Kohlehydrate enthielten. Die thatsächlich zerstörten Zuckermengen sind also wohl beinahe stets grösser gewesen. Der Mangel an Material veranlasste mich aber, vorläufig diesen Weg der Bestimmung einzuschlagen. Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, mindert die Erhitzung auf 60° die Zuckerzerstörung beträchtlich; durch Kochen wird sie, wie aus den so behandelten und nun digerirten Controllproben hervorgeht, vernichtet. Probe 8 beweist, dass ständiges Durchleiten eines getrockneten kohlendioxydfreien Luftstroms keinen wesentlichen Einfluss auf die Zuckerzerstörung hat. Die Proben 3 und 4 wurden in Kolben eingeschmolzen, aus denen die Luft durch Wasserstoff verdrängt war. Durch Probe 9 wurde ein constanter Strom von gewaschenem Wasserstoff geleitet. Demnach ist auch die Gegenwart von Sauerstoff für das Zustandekommen des Phänomens nicht nothwendig.

Die Frage, wie der Zucker umgewandelt wird, scheint nicht ganz leicht zu entscheiden. In fast allen nicht erhitzten Proben trat eine starke Gewichtsabnahme während der Digestion ein, wie die Wägungen des Meissl-Kölbchens ergaben. Gleichzeitig war in den meisten Fällen eine deutliche Kohlendioxyd-Entwickelung zu constatiren. Es konnten durch Einleiten eines getrockneten und kohlendioxydfreien Luftstromes bis zu 33 mg Kohlendioxyd ausgetrieben werden, die im Kaliapparat gewogen wurden. Aber weder die Gewichtsabnahme, noch die Kohlendioxydmenge, die übrigens stets niedriger als die Abnahme war, entsprachen den zersetzten Zuckermengen. Schon oben wurde auf die starke Säuerung, die in den digerirten, nicht erhitzten Proben eintritt, während sie in den gekochten ausbleibt, hingewiesen. Diese Zunahme an »Pflanzensäure« ist schon von Kraus festgestellt worden bei der Analyse der Kolben. In unseren Versuchen scheint die Quantität der gebildeten Säure noch eine stärkere zu sein, und man wird nicht fehlgehen, wenn man annimmt, dass die Umsetzung des Zuckers in diesen Presssäften theilweise bei einem intermediären Stoffwechselproduct stehen bleibt, dass man es also mit dem Producte einer unvollständigen Athmung zu thun hat. Als solche sind Aepfel-, Wein- und Citronen-Säure auch schon aufgefasst worden. Alkohol konnte in den digerirten Proben nie nachgewiesen werden. Da nun die Erscheinung der Zuckerumsetzung in den Säften auch eintrat, wenn sie in Wasserstoffatmosphäre gehalten wurden oder Wasserstoff durchgeleitet wurde, da ferner die mit Wasserstoff behandelten Proben keine wesentlich niedrigere Kohlendioxydausscheidung zeigten als die mit Luft behandelten, so muss man annehmen, dass der ganze Process, welcher sich in diesen Säften abspielt, mehr demjenigen ent-

spricht, welcher als »intramolekulare Athmung« bezeichnet wird und bei dem nicht nur der Kohlenstoff, sondern auch der Sauerstoff aus der organischen Substanz der Pflanze selbst stammt. Es entspricht den bisherigen Erfahrungen, dass bei solcher intramolekularen Athmung auch der Ablauf der Umsetzungen ein veränderter ist gegenüber der gewöhnlichen Athmung.

Jedenfalls wird man aber zu der Annahme gedrängt, dass in diesen, aus den Kolben von Arum maculatum gewonnenen Säften eine Oxydase vorhanden ist, welche Traubenzucker zu oxydiren vermag, wenngleich sich der Begriff der Oxydase hier nicht völlig mit der Definition deckt, die Duclaux gegeben hat.

Die Versuche, aus den Säften durch Eindampfen im Vacuum ein haltbares Trockenpräparat zu erzielen, sind in Bezug auf die zuckerzerstörende Wirkung bisher gescheitert. Dagegen zeigte ein pulverförmiger Niederschlag, welcher durch Ausfällung eines »Keulensaftes« mit dem 5-fachen Volum Alkohol absol. gewonnen war, nach drei Monaten noch eine allerdings stark geminderte Wirksamkeit auf zugesetzten Traubenzucker, wenn er in Wasser gelöst wurde. Die Traubenzuckermenge sank in drei Tagen von 98.9 mg auf 84.8 mg in 20 ccm einer 2.8-procentigen Lösung, der Gehalt an coagulirbarem Eiweiss gleichzeitig von 0.178 g auf 0.079 g sank.

Zu bemerken wäre noch, dass die digerirten und vorher nicht erhitzten Saftproben in ausgeprägtestem Maasse den »anhaften« Geruch zeigen, der den Araceen anhaftet.

Wie schon oben angedeutet wurde, sind die Untersuchungen noch vielfach lückenhaft geblieben, weil Material und Zeit häufig nicht ausreichend vorhanden waren. Ich behalte mir vor, über weitere Versuche, die mit Arumkolben und Theilen anderer Pflanzen, sowie Keimlingen, sobald es angängig ist, angestellt werden sollen, zu berichten.

München, November. Hygienisches Institut.

---

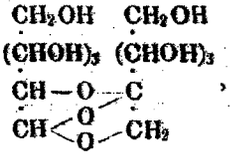
598. Edmund O. von Lippmann: Zur Frage der Inversion des Rohrzuckers.

(Eingegangen am 14. December.)

Auf wenigen Gebieten hat die fortschreitende Entwickelung der physikalischen Chemie zu so mannichfachen Untersuchungen Anlass gegeben, wie auf dem der Inversion des Rohrzuckers, sodass die Gesammtheit der Arbeiten über die Veränderung der Saccharose durch verschiedene Agentien, besonders aber durch Säuren (sei es durch diese allein oder in Gegenwart von Salzen), bereits eine kleine Lite-

nur für sich bildet. Ueberblickt man aber die grosse Menge der Versuchsergebnisse und ihrer Deutungen, so ist man weit davon entfernt, ein einheitliches Bild zu empfangen, ja man gewinnt im Gegentheil den Eindruck, dass oft die experimentellen Resultate schwer mit einander zu vereinbaren sind, die »Erklärungen« aber auf blosse Umschreibungen des Thatbestandes hinauslaufen und in nicht wenigen Fällen nöthigen, secundäre Voraussetzungen und Hülfshypothesen einzuführen, mit denen sich bestimmte Vorstellungen nur schwierig verbinden lassen.

Zu den Hypothesen dieser Art gehörte schon die von Arrhenius[1] aufgestellte, der gemäss die Zunahme der Inversionsgeschwindigkeit mit der Temperatur dadurch erklärt werden sollte, dass bei steigender Wärme ein Theil des Zuckers durch eine unter Wärmeverbrauch erfolgende Umlagerung der Atome oder durch Aufnahme von Wasser in »activen Zucker« (M a) übergehe, dessen absolute Menge jedoch stets verschwindend klein sei gegenüber jener des unveränderten bleibenden Zuckers (M i), sodass man bei allen Temperaturen M i als constant ansehen und bei gegebener Temperatur M a und M i als annähernd proportional betrachten könne. Diese Theorie giebt nämlich weder Aufschluss darüber, welchen besonderen Ursachen (da doch die völlige Inversion des Zuckers Wärme entwickelt) der Wärmeverbrauch bei der Umlagerung zuzuschreiben sei, noch darüber, wie man sich die Natur des »activen Zuckers« vorzustellen habe. Man könnte dabei allenfalls an das, freilich auch nur hypothetische, Zwischenproduct denken, das nach Müntz und Aubin[2]) beim Erhitzen von 1 Mol. Rohrzucker mit 1 Mol. Wasser auf 150—160° entstehen soll: die beiden Carbonyle der Aldehyd- bezw. Keton-Gruppe der Glucose und Fructose, $\dot{C}{:}O$ $O{:}\dot{C}$, sollen hierbei, etwa nach dem Schema $\dot{C}\!-\!O.O\!-\!\dot{C}$, die Bindung vermitteln, sodass das Molekül $(C_6H_{12}O_6)_2$ noch zusammenhält, aber infolge seiner grossen Labilität leicht völlig in die zwei Moleküle der Hexosen zerfällt; dieser glatte Zerfall, der ohne weitere Aufnahme von Wasser erfolgen müsste, stünde allerdings so ziemlich ohne Beispiel da. Auch die Formel des Rohrzuckers von Rayman und Śulc[3]),



[1] Zeitschr. f. phys. Chemie Bd. 4 S. 227; s. meine »Chemie der Zucker« S. 730.

[2] Ebenda S. 658. [3] Zeitschr. f. phys. Chemie Bd. 21 S. 482.

die durch Lösung der »Querbindung« die Möglichkeit einer theilweisen Hydrolyse ohne vollständigen Zerfall andeutet, bietet ähnliche Schwierigkeiten, denn der glatte Zerfall der primär entstandenen labilen Verbindung, etwa die Gruppe

$$\begin{matrix} CH.O.C\ldots OH \\ HO\ldots CH.O.CH_2 \end{matrix}$$

enthaltend, in zwei Moleküle $C_6H_{12}O_6$ ist gleichfalls recht unwahrscheinlich.

Die Voraussetzung von Arrhenius, dass die Säuren bei der Inversion in doppelter Weise auf den Zucker einwirken, indem ausser der directen, der Anzahl freier Wasserstoff-Ionen proportionalen Zerlegung desselben, noch eine Veränderung der Menge der Moleküle »activen Zuckers« unter dem Einflusse der Ionen zu Stande komme, ist wiederum schwer fasslich, weil eben die Natur des »activen Zuckers« dahingestellt bleibt; auch eine spätere Angabe des nämlichen Forschers[1]), dass der »active Zucker« »Zucker $\pm m\ H_2O$ sei, wobei m eine kleine Zahl oder auch Null bedeutet, bringt keine grössere Klarheit, da für $m = o$ der Zucker offenbar unverändert bleibt, während man mit »Zucker $- m\ H_2O$« nicht leicht eine bestimmte Vorstellung zu verknüpfen vermag.

Rothmund[2]) hat die von Röntgen beobachtete Erscheinung, dass die Inversions-Geschwindigkeit mit steigendem Drucke abnimmt, dahin zu erklären gesucht, dass der Druck den Gleichgewichtszustand zwischen »activen« und »inactiven« Zuckermolekülen beeinflusse, indem bei steigendem Drucke die Menge »activer« Moleküle falle, wonach das specifische Volumen der Lösung derselben grösser sein müsse als jenes der Lösung der »inactiven« Moleküle. Das Wesen der vermutheten Beeinflussung bleibt auch hier fraglich; giebt man aber die Voraussetzung zunächst zu, so weiss man doch nicht, wie man mit ihr die Thatsache vereinbaren soll, dass nach Stern[3]) die Inversionsgeschwindigkeit für Phosphorsäure mit steigendem Drucke nicht ab-, sondern zunimmt, sowie dass auch die Einflüsse der Concentrationen von Säure und Zuckerlösung Verschiedenheiten aufweisen, betreffs deren zwar Bogolawjenski und Tammann[4]), weitere Regeln aufstellen, die aber wieder nur innerhalb gewisser enger Grenzen zutreffen. Ferner hat Rothmund anscheinend übersehen, dass das Volumen der Zuckerlösungen bei der Inversion nicht zu-, sondern abnimmt; Graham, Dubrunhaut und Chancel haben

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 28, 322.
[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. 20, 168.
[3]) Wiedemann's Annalen 59, 562.
[4]) Zeitschr. f. phys. Chem. 23, 13.

die stattfindende Contraction schon vor Jahren numerisch festgestellt und sogar eine quantitative Zucker-Bestimmungs-Methode auf sie zu begründen versucht[1]).

Nach Sigmond[2]) besteht der Coëfficient k der allgemeinen Formel $M_i = k.M_i$ jedenfalls aus zwei Factoren, deren einer vom Lösungsmittel, der andere von der Natur des Zuckers abhängt; durch diese, an sich nicht unwahrscheinliche Annahme wird die Deutung selbst des einfachsten Falles, alleiniger Säurewirkung, abermals erschwert. Noch weit grössere Complicationen treten aber ein, falls gleichzeitig Salze zugegen sind, da dann, wie Arrhenius ausführt, je nach der Grösse der Zusätze und je nach der Stärke der Säuren, die Menge des »activen« Zuckers eine sehr weitgehende Veränderung erleiden, ausserdem aber auch die Wirkung der Wasserstoff-Ionen durch die Gegenwart anderer freier Ionen eine bedeutende Förderung erfahren soll (für welche die Theorie selbst indess keinen eigentlichen Grund ersehen lässt). Auf die Dunkelheit mancher Punkte dieser Arrhenius'schen Lehren hat u. A. schon Buchböck[3]) hingewiesen, und man kann nicht sagen, dass sie in der Folgezeit durch die zahlreichen einschlägigen Arbeiten, die an dieser Stelle nicht alle erörtert werden können, wesentlich aufgehellt worden sei.

Eine jüngst in diesen Berichten[4]), und zum Theil auch in der »Zeitschrift für physikalische Chemie«[5]) veröffentlichte Abhandlung von H. Euler, welche die Theorie der chemischen Katalyse und speciell der Katalyse durch Neutralsalze zum Gegenstande hat, giebt in ähnlicher Hinsicht auch zu mancherlei Bedenken Anlass. Was hat man sich z. B. unter »Dissociation des Rohrzuckers« vorzustellen, was unter seinen »elektrolytisch in Dextrose-, bezw. Fructose-Ionen spaltbaren Molekeln«, und was unter seiner »Spaltung in Anion und Kation«, da doch in reinem[6]) Zustande weder Rohrzucker, noch die

[1]) S. die Zahlen in meiner »Chem. der Zuckerarten«, 735; s. ebd. 806.
[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. 27, 386. [3]) Zeitschr. f. phys. Chem. 23, 150.
[4]) Diese Berichte 33, 3202. [5]) Zeitschr. f. phys. Chem. 32, 348.

Da immer noch Untersuchungen, die absolut reines Ausgangs-Material voraussetzen, mit Hülfe von Candiszucker angestellt werden, so sei hier abermals darauf hingewiesen, dass auch der anscheinend reinste wasserhelle Candis, infolge der nie fehlenden Einschlüsse von Mutterlauge, eine uncontrollirbar verunreinigte Substanz darstellt; namentlich ergiebt er oft überraschend grosse Mengen (bis 0.5 pCt.) Stickstoff, wie schon vor 30 Jahren Volhard erwähnte (in Liebig's Abhandlung »Ueber Gährung, Quelle der Muskelkraft und Ernährung«, München 1870; Sonderabdruck, S. 39). Legt man also Versuchen von sonst grösster Genauigkeit, z. B. denen über Gefrierpunkts-Erniedrigung von Loomis (Zeitschr. f. phys. Chem. 32, 606), Candiszucker zu Grunde, so kann dies Fehler verursachen, die alle durch die Messungs-Methoden bedingten weitaus überragen und die Ursachen mancher sonst unerklärbarer Verschiedenheiten der Ergebnisse sein mögen.

genannten Hexosen Leiter sind, also Glykose und Fructose im Ionen-Zustande den gewöhnlichen Voraussetzungen nach nicht existiren können? Allerdings soll jene Spaltung eine secundäre sein, während als primäre Reaction (auf die auch die von Stenquist wiederum beobachtete Contraction bei der Inversion hindeute), eine intramolekulare Umlagerung angesehen wird, bei der, unter dem Einflusse der Säure und unter Volum-Zunahme, »eine zweite salzartige Modification des Rohrzuckers« entsteht, und der Zucker »erst die Constitution eines Neutralsalzes annimmt«. Dass aber diesen Hypothesen der Charakter einer Erklärung zukomme, darf man billiger Weise bezweifeln, sie scheinen vielmehr erst selbst einer solchen zu bedürfen. Der Leser weiss nämlich nicht, was er sich unter der fraglichen molekularen Umlagerung zu denken hat, und kann auch nicht ersehen, was der Autor unter ihr gedacht wissen will: nicht in dem Sinne, dass er ausser Stande wäre, die bestimmte Umlagerung, die da erfolgen soll, zu erkennen, sondern in dem, dass es ihm überhaupt unbegreiflich bleibt, wie sich der Rohrzucker in eine Verbindung von der Constitution eines Neutralsalzes umzulagern vermag, und wie diese Verbindung, sei sie constituirt wie immer, mit der Eigenschaft elektrischen Leitungsvermögen und elektrolytischer Spaltbarkeit in Hexosen-Ionen begabt sein kann?

Die auf einem ohnehin schon so schwierigen Gebiete arbeitenden Vorkämpfer würden sich zweifellos ein Verdienst um viele ihrer mitstrebenden Fachgenossen erwerben, wollten sie in Fällen, wie den hier beispielsweise erwähnten, ihre Gedanken fassbarer klarlegen und ihre Hypothesen eingehender präcisiren; ihre Aufmerksamkeit auf diesen Punkt zu lenken, ist der Zweck vorstehender Zeilen.

599. M. Siegfried: Ueber Antipepton und Amphopepton.

(Eingegangen am 15. December.)

Da auch durch meine letzte Mittheilung[1]) »Ueber Antipepton Fr. Kutscher[2]) seine Ansicht, dass Balke's Antipepton[3]) im Wesentlichen ein Gemenge von Basen und Amidosäuren gewesen sei, nicht aufgegeben hat, muss ich auf die Arbeiten Kutscher's, welche ihn zu jener Ansicht gebracht haben, eingehen, um zu zeigen, dass sie nicht geeignet sind, die Resultate der Untersuchung Balke's in Frage zu stellen.

[1]) Diese Berichte 33, 2851. [2]) Diese Berichte 33, 3457.
[3]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 22. 255.

Kutscher[1]) hat angegeben, bei der Darstellung des Antipeptons genau nach den Vorschriften Balke's verfahren zu sein. Trotzdem verdaut er das zur Peptondarstellung dienende Fibrin über fünf Wochen, während Balke die Verdauung nach vier Tagen abgebrochen hat. Wenn schon an und für sich eine solche Abschweifung von den Vorschriften eines Autors, dessen Resultate nachgeprüft werden sollen, nicht angängig ist, so ist es unverständlich, dass Kutscher auch noch dann, als er durch eigene Versuche zu der Ueberzeugung gelangt war, dass bei fortgesetzter Trypsinwirkung das Antipepton Kühne's zerstört wird, sein durch so lange dauernde Trypsinwirkung erhaltenes Product für identisch mit dem von Balke dargestellten erklärt. Auf diese Abweichung hat bereits Hammarsten[2]) aufmerksam gemacht. Es ist ferner geboten und üblich, dass man einen Körper, den ein anderer beschrieben hat und den man zu dem Zwecke darstellt, um zu untersuchen, ob er einheitlich oder ein Gemenge ist, zunächst prüft, ob er auch die von dem Anderen beschriebenen Eigenschaften besitzt. Das hat Kutscher unterlassen. Hätte Kutscher dies gethan, so hätte er die Ueberzeugung gewinnen müssen, dass sein Product nicht mit Balke's Antipepton identisch war, und hätte versuchen müssen, es weiter mit Alkohol zu reinigen, und, wenn er auch jetzt nicht zum Ziele gelangte, erklären können, das von Balke benutzte Verfahren liefere dann nicht das von diesem beschriebene Antipepton, wenn man Fibrin anstatt wie Balke vier Tage, über fünf Wochen mit Trypsin verdaue. Eine Aufspaltung eines nach einem nicht scharf begrenzten Verfahren, wie das der Darstellung des Antipeptons nach Kühne-Balke naturgemäss ist, aus einem anders dargestellten Reactionsgemisch erhaltenen Productes, dessen Eigenschaften gar nicht controllirt werden, beweist nichts.

Kutscher[3]) bespricht ferner meine Versuche[4]) zur Darstellung eines Antipeptons von constanter Zusammensetzung durch Reinigen des Rohantipeptons mit Alkohol. Diese Versuche, die ich, wie ich ausdrücklich angegeben habe, vor dem Erscheinen der Publicationen Kutscher's über Balke's Antipepton angestellt hatte, sollten erstreben, das Antipepton möglichst aschefrei und schwefelarm zu erhalten. Zur Fernhaltung der Aschebestandtheile wurde bei der Verdauung an Stelle des Natriumcarbonates Barythydrat verwendet. Es wurden 2 Versuche mit grossen Mengen Rohantipepton ausgeführt. Im ersten Versuch waren 11 kg, im zweiten Versuch 9.5 kg feuchtes Fibrin verdaut worden. Der erste Versuch, bei dem die Rohpeptonlösung in sie-

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 26, 110.

[2]) O. Hammarsten, Lehrbuch der physiologischen Chemie, IV. Auflage, S. 618.

[3]) Diese Berichte 33, 3459. [4]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 27, 338.

denden Alkohol getropft wurde, das Ausgeschiedene wieder gelöst und in siedenden Alkohol getropft wurde und schliesslich in Wasser gelöst und in Alkohol verrührt wurde, ergab ein Pepton, das nach Kochen mit Zinkoxyd ein Zinksalz von nur 7.91 pCt. Zink lieferte. In Folge dessen wurde in einem zweiten Versuche eine viel intensivere Alkoholreinigung vorgenommen, mit häufigem Umfällen und im Ganzen über 28 Stdn. dauerndem Kochen mit Alkohol. Dieser Versuch lieferte ein Pepton, dessen Zinksalz 10.28 pCt. Zink [es berechnet sich für $(C_{10}H_{16}N_2O_3)_2Zn$ Zn = 11.26 und für $(C_{10}H_{16}N_2O_5)_2$ Zn Zn = 11.18 pCt.] gab. Nach Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol lieferte das Zinksalz Zn = 10.24 pCt. Das Antipepton wurde nochmals in Wasser gelöst und mit Alkohol gefällt; es gab jetzt ein Zinksalz mit Zn = 9.87 pCt, ein Werth, der sich von den obigen 10.28 und 10.24 pCt. wenig unterscheidet. Da diese Werthe sich zwar dem berechneten bis auf 1 pCt. nähern, denselben jedoch nicht erreichen, so hielt ich es, wie ich in jener Mittheilung angebe, für möglich, dass bei dem lange dauernden Kochen mit Alkohol eine theilweise Zersetzung des Antipeptons stattgefunden hatte, und gab daher die eingeschlagenen Wege auf. Denn es kam mir darauf an, eine Methode zu haben, welche Antipepton glatt und in guter Ausbeute liefert, aber nicht, die Arbeit Balke's nachzuprüfen, wozu keine Veranlassung vorlag; sonst hätte ich nach dem von Balke benutzten Verfahren und nicht nach einem anderen gearbeitet.

Wie berichtet aber Kutscher[1]) über meine Versuche? Der Erfolg der Siegfried'schen Arbeit lässt sich auf Grund meiner Veröffentlichung über das Antipepton Balke's voraussagen. Siegfried gelangte zu einem Antipepton, das ein Zinksalz mit 7.91 pCt. Zink gab.

$(C_{10}H_{14}N_2O_3)_2Zn$. Ber. Zn 11.26. Gef. Zn 7.91.

Seine Versuche schloss er mit den Worten ab: »Ich habe die Versuche, durch Alkoholreinigung zu reinen Producten zu gelangen, aufgegeben.«

Diese Art der Discussion Kutscher's unterbreite ich der Beurtheilung der Fachgenossen.

Kutscher scheint anzunehmen, dass ich alle Ansichten Kühne's über Antipepton theile, so die betreffs der Menge der bei der tryptischen Verdauung entstehenden Antipeptone. Dies ist jedoch keineswegs der Fall. Es liegt mir alles ferner als zu behaupten, dass die von mir isolirten Antipeptone mit den von Kühne dargestellten Producten identisch sind. Ich bin vielmehr der Meinung, dass meine Körper diejenigen oder ein Theil derjenigen, bei der tryptischen Verdauung entstehenden, die Biuretreaction gebenden Substanzen sind.

[1]) Diese Berichte 33, 3459.

deren Existenz Kühne erkannt hat, deren Reindarstellung ihm jedoch nicht geglückt ist. Kutscher[1]) glaubt, ich wollte als irrthümlich nachweisen, dass das Fibrin unter der Einwirkung des Trypsins eine annähernd vollkommene Spaltung erfährt. Diese Absicht habe ich nie gehabt, sondern in meiner letzten Publication[2]) gesagt: »das Antipepton, welches seinen Namen deshalb führt, weil es nach Kühne der weiteren Einwirkung des Trypsins überhaupt, nach Anderen nur hartnäckig widersteht.« Nach den Versuchen von Morochewetz[3]), Lawrow[4]) und Kutscher[5]) bin ich überzeugt, dass bei intensiver Trypsinwirkung auch das Antipepton verschwindet, dass es in Folge dessen nicht gleichgültig ist, Fibrin mit kleinen oder grossen Fermentmengen kurze oder lange Zeit zu verdauen. Ich habe im letzten Jahre selbst Versuche in dieser Richtung angestellt und bin zu dem gleichen Resultat wie genannte Autoren gekommen; ich habe unter Anderem auch Pankreassaft vom Hunde, den ich der Freundlichkeit der HH. Prof. Pawlow und Dr. A. Walter in Petersburg verdanke, einer lange dauernden Selbstverdauung bei Körpertemperatur überlassen und das Verschwinden der Peptone beobachtet. Ueber diese zum Theil noch nicht beendigten Versuche, namentlich mit den reinen Antipeptonen, werde ich, wie erwähnt, erst später berichten. Ich halte es für feststehend, dass das Trypsin, oder um vorsichtiger zu reden, ein Enzym oder mehrere Enzyme der Pankreasdrüse und des Pankreassaftes, Antipepton zerstören. Die Antipeptone sind gegen tryptische Verdauung nicht absolut, sondern nur relativ widerstandsfähig. Aber diese Widerstandsfähigkeit ist eine sehr grosse. Die Anschauungen Kühne's werden also nicht umgestossen, sondern modificirt. Denn das Wesentliche dieser Anschauungen besteht darin, dass im Eiweissmolekül (Fibrin) eine Gruppe vorhanden ist, welche der Trypsinwirkung widersteht (wie man heute sagen muss, nicht absolut, aber hartnäckig widersteht), während der andere Theil, der auch die Tyrosingruppe enthält, (viel leichter) durch Trypsin gespalten wird. Diese Ansicht hat neuerdings mehrfach, so durch Piek[6]) Bestätigung gefunden.

Der Name Antipepton erscheint deshalb gerechtfertigt. Hätte Kühne erkannt, dass dasselbe nicht absolut, sondern nur hartnäckig der tryptischen Verdauung widersteht, so wäre er ebenfalls berechtigt gewesen, den Namen Antipepton aufzustellen. Wenn ich in meiner kürzlich erschienenen Mittheilung die beiden Säuren $C_{10}H_{11}N_3O_5$ und

[1]) Diese Berichte 33, 3458. [2]) Diese Berichte 33, 2851.
[3]) Maly's Jahresbericht 1886, 271.
[4]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 26, 517.
[5]) Habilitationsschrift, Strassburg 1899.
[6]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 28, 271.

$C_{11}H_{19}N_3O_5$ vorläufig als Antipeptone α und β bezeichne, so geschieht dies in der Hoffnung, dass es mir gelingen möchte, nach einiger Zeit eine der Constitution der Verbindung angepasste Bezeichnung zu wählen.

Auf meine Veranlassung hat Hr. Paul Mühle versucht, aus dem bei der Pepsinverdauung entstehenden Pepton, dem Amphopepton Kühne's, mit Hülfe der von mir beschriebenen Methode einheitliche Körper zu gewinnen. Es wurden sowohl Fibrin als Witte's Pepton mit Pepsin bei Gegenwart von Schwefelsäure oder Salzsäure verdaut. Es liessen sich so zwei einbasische Säuren, $C_{21}H_{31}N_5O_9$ und $C_{21}H_{35}N_5O_{10}$, welche intensive Biuretreaction geben, gewinnen. Die Einheitlichkeit derselben ist anzunehmen, weil sie regelmässig von constanter Zusammensetzung erhalten wurden, beim Umfällen dieselbe Zusammensetzung behielten und regelmässig constante Salze lieferten. Auch diese Körper sind ausgesprochene Säuren, sie bilden leicht beim kurzen Kochen mit Zinkoxyd oder Baryumcarbonat die entsprechenden Salze und reagiren intensiv sauer. Die Molekulargewichtsbestimmungen nach der Beckmann'schen Methode der Gefrierpunktserniedrigung bestätigten die Formeln. Man hat also sowohl für diese Säuren wie für die Antipeptone α und β die einfachen Molekulargewichte anzunehmen. Das Studium der Zersetzungsproducte wird zeigen, ob die Methode der Gefrierpunktserniedrigung auch in diesen Fällen, wie anzunehmen, die richtigen Werthe liefert. Die Untersuchung der nach meiner Methode dargestellten Peptone wird von meinen Mitarbeitern und mir fortgesetzt. Hr. Mühle wird demnächst über seine Arbeit ausführlich berichten.

Schliesslich möchte ich auf folgende Gleichung, durch die sich die Antipeptone α und β mit dem Amphopepton in Beziehung bringen lassen, aufmerksam machen:

$$\underset{\text{Amphopepton}}{C_{21}H_{31}N_5O_9} + H_2O = \underset{\text{Antipepton }\alpha}{C_{10}H_{17}N_3O_5} + \underset{\text{Antipepton }\beta.}{C_{11}H_{19}N_3O_5}$$

Ich bin weit entfernt, der experimentellen Untersuchung vorgreifend, behaupten zu wollen, dass entsprechend dieser Gleichung das Amphopepton bei der tryptischen Verdauung in die Antipeptone zerfalle.

600. F. Giesel: Ueber radioactive Stoffe.

(Eingegangen am 7. December.)

Nach der Veröffentlichung in No. 16 dieser Berichte: »Ueber radioactives Blei und radioactive seltene Erden«, scheinen K. A. Hofmann und E. Strauss der Meinung zu sein, dass sie obige Elemente absolut rein, aber in radioactivem Zustande neu aufgefunden haben.

Ich gestatte mir hierzu zu bemerken, dass es nach den bisherigen Erfahrungen über radioactive Stoffe kaum möglich sein wird, in den aus circa 100 g Mineral abgeschiedenen Metallen eine so minimale active Verunreinigung, welche dieselben befähigt, innerhalb 24 Stdn. die photographische Platte zu beeinflussen, chemisch nachzuweisen. Es ist daher nicht zu verwundern, wenn wir die meisten Abtrennungen aus radioactiven Mineralien, auch Blei[1]) und seltene Erden, mehr oder weniger activ finden, zumal Metalle resp. deren Salze sich durch Induction eine Zeit lang activ werden.

So zeigen auch die Uransalze des Handels Activität, die nicht vom Uran herzurühren braucht[2]).

Curies würde es nicht gelungen sein, Radium vom Baryum zu unterscheiden, wenn nicht tonnenweise Pechblende von höchster Activität verarbeitet worden wäre. Selbst bei dieser Arbeitsweise ist es noch nicht möglich gewesen, etwas Sicheres über Polonium und Actinium zu erfahren.

Die bisher erhaltenen, noch nicht einmal reinen, sondern nur gereinigten, activen Stoffe zeigen sämmtlich eine bei Weitem intensivere Wirkung als die activen Metalle Hofmann's und Strauss'. Deren geschilderte Wirkung würde aber z. B. Radium schon hervorrufen, wenn die Verunreinigung damit noch weit unter der Grenze des Nachweises mit Schwefelsäure liegt.

Die hauptsächlichste Schwierigkeit der Abscheidung und Erkennung radioactiver Stoffe beruht eben nur in dem überaus spärlichen Vorkommen in den Uran- und Thor-haltigen Mineralien von bekannter Activität.

Unlösliche Sulfate, wie Baryumsulfat und Bleisulfat, reissen besonders leicht die activen Stoffe mit sich, wie Debierne beim Actinium und ich beim Urannitrat gezeigt haben. Dem zu Folge enthält auch Baryum-Radium-Sulfat häufig vom Radium verschiedenen activen Stoff, der sich bei der Reinigung in den Schwefelwasserstoff- und

[1]) Ob der in Uransalzen enthaltene, auch durch Knochenkohle entziehbare active Stoff Actinium ist, scheint, obgleich ein schwer lösliches Oxalat erhaltbar, zweifelhaft, da seine Wirksamkeit langsam zurückgeht.

[2]) Diese Berichte 33, 1665.

Ammoniak-Fällungen findet. Trotzdem diese Reinigung bei Gewinnung von 2 kg Radium-Baryum-Bromid vorangegangen war, liess sich aus den Mutterlaugen, nachdem das Radium durch Krystallisation so gut wie vollkommen und das Baryum grösstentheils entfernt war, durch Ammoniak wieder eine allerdings nur geringe Fällung erhalten, die sehr stark activ war. Wurde diese in Salzsäure gelöst, so entstand durch Schwefelwasserstoff nach längerem Einleiten eine erst gelbliche, dann schmutzigbraune Fällung, die getrocknet 3 mg wog und so intensiv wie stark angereicherte Radiumpräparate strahlte. Die danach erhaltbare Oxalatfällung seltener Erden[1]) wirkte nur relativ schwach, immerhin noch deutlich den Phosphorescenzschirm erregend.

Hiernach schien im Wesentlichen Polonium vorzuliegen, zumal die Strahlen dieselbe starke Absorbirbarkeit und das nämliche Verhalten im magnetischen Felde aufwiesen. Indessen zeigt dieses Präparat nach 4 Monat noch keine Abnahme in der Intensität der Strahlung.

Ich habe nun versucht, in 2 mg davon Wismuth als Oxychlorid, doch vergebens, nachzuweisen. Dagegen lieferte Schwefelsäure eine Fällung, die auf Blei deutet, aber viel geringer activ war, als die darauf folgende, noch geringfügigere Ammoniakfällung; auch das eingedampfte Filtrat hiervon war wirksam. Merkwürdiger Weise erreichte aber die Gesammtwirkung sämmtlicher Trennungen nicht mehr die Activität der ursprünglichen 2 mg.

Selbst wenn also aus grossen Erzquantitäten stark angereicherte Producte zur Verfügung stehen, wird aus obigen Gründen die chemische Bestimmung noch vereitelt.

Eine Beobachtung von Walkhoff[2]), dass Radiumstrahlen ähnlich wie Röntgenstrahlen Hautentzündungen hervorrufen, möchte ich hier noch bestätigen.

Ich habe 0.27 g Radium-Baryum-Bromid in doppelter Celluloïdkapsel 2 Stunden auf die Innenfläche des Armes gelegt. Anfangs war nur schwache Röthung vorhanden; nach 2—3 Wochen stellte sich starke Entzündung mit Pigmentirung und schliesslich (die Einwirkung war gegen Walkhoff eine dreimal längere) Abstossung der Oberhaut ein, worauf bald Heilung erfolgte.

Eine ähnliche Wirkung der Strahlen beobachtete ich auch auf lebende Pflanzenblätter; das Chlorophyll verschwindet, und das Blatt nimmt durch und durch die herbstliche gelbe, bis braune Färbung an der betreffenden Stelle an.

---

[1]) Schwach activen seltenen Erden der Cergruppe bin ich früher schon in den Ammoniakfällungen von Urannückständen begegnet.

[2]) Photogr. Rundschau, October 1900.

Diese Wirkungen intensiver Radiumstrahlen scheinen, wie diejenigen auf Salze, Glas, Papier u. s. w., welch' letzteres braun und brüchig wird, auf molekularen Umlagerungen zu beruhen, die bei der Zelle ein Absterben derselben veranlassen.

601. F. Krafft und R. Seldis: Umwandlung der Undecylensäure in $\vartheta\iota$-Undecylensäure und in Brassylsäure.

(Eingegangen am 11. December.)

Nachdem bei früherer Gelegenheit gezeigt worden ist, dass der Undecylensäure, $CH_2{:}CH.(CH_2)_8.CO_2H$, die acetylenartige Dehydroundecylensäure, $CH{:}C.(CH_2)_8.CO_2H$[1]), entspricht, gewann die Annahme Welander's[2]), dass der Undecolsäure die Formel $CH_3.C{:}C.(CH_2)_7.CO_2H$ zukomme, eine Annahme, die sich auch auf die recht glatte Oxydirbarkeit zur Azelainsäure[3]) stützen lässt, an Wahrscheinlichkeit. Da der genannte Chemiker seine Versuche nicht fortsetzen konnte, haben wir uns zur Ergänzung der vorliegenden Thatsachen zunächst die Aufgabe gestellt, die Undecolsäure zu einer $\vartheta\iota$-Undecylensäure, $CH_3.CH{:}CH.(CH_2)_7.CO_2H$, zu reduciren und deren Isomerie mit der Undecylensäure nachzuweisen. Da die Undecolsäure aus dem Bromid der gewöhnlichen $\iota\alpha$-Undecylensäure gewonnen wird, bedeutet dieser Versuch, dessen Durchführung auf keine Schwierigkeiten stösst, eine Verschiebung der Doppelbindung in der aliphatischen Kette aus der $\iota\alpha$- in die $\vartheta\iota$-Stellung.

Anlagerung von Bromwasserstoff an die Undecolsäure.

Durch eine Lösung von 1 Theil Undecolsäure (Schmp. 59.5°) in 2.5 Theilen Schwefelkohlenstoff leitet man, zuletzt unter Erwärmen auf etwa 50°, den aus 2.5 Theilen Phosphorpentabromid entwickelten Bromwasserstoff, sodass die Sättigung der Lösung in einigen Stunden vollzogen ist. Nach weiterem mehrstündigem Stehen lässt man das Lösungsmittel und den überschüssigen Bromwasserstoff an der Wasserluftpumpe bei gewöhnlicher Temperatur wegdunsten und rectificirt den öligen Rückstand wiederholt unter stark vermindertem Druck. Die erhaltene Monobromundecylensäure, $C_{11}H_{19}BrO_2$, ist ein durch starke Abkühlung erstarrendes, unter 16 mm Druck nahezu constant und unter nur geringer Zersetzung bei 202° siedendes Präparat.

0.455 g Sbst.: 0.3228 g AgBr. — 0.379 g Sbst.: 0.2689 g AgBr.

$C_{11}H_{19}BrO_2$. Ber. Br 30.38. Gef. Br 30.18, 30.18.

[1]) Diese Berichte 29, 2232. [2]) Diese Berichte 28, 1449.
[3]) Diese Berichte 11, 1415; 29, 2234.

Reduction der Monobrom-$\vartheta\iota$-undecylensäure.

Mehrere Versuche zeigten, dass die Monobromsäure in alkoholischer Lösung mit reinem Natrium nichts weniger als glatt reagirt. Eine leicht und vollkommen verlaufende Reduction der Monobromsäure tritt jedoch ein, wenn man das Natrium vor dem Gebrauch mit kleinen Mengen Quecksilber, Aluminium- und Eisen-Pulver unter heissem Xylol zusammengeschmolzen hat; das unreine Metall wirkt, nach zahlreichen Analogien, energisch in der gewünschten Richtung auf das Bromsubstitutionsproduct ein. Um dieses in eine Säure $C_{11}H_{20}O_2$ überzuführen, löst man 1 Theil Monobromsäure in 25 Theilen Alkohol und trägt langsam (1 Theil) Natrium ein. Das sich während der Operation ausscheidende Salz bringt man durch Zusatz von wenig Wasser (2—3 pCt. vom Gewicht des Alkohols) und Erwärmen auf 75° wieder in Lösung und trägt erst dann den Rest des legirten Natriums ein. Hierauf fügt man eine grössere Wassermenge zu, destillirt den Alkohol ab, säuert an und nimmt die sich ölförmig ausscheidende Isoundecylensäure in Aether auf. Nach dem Abdunsten des Letzteren reinigt man die Säure, welche unter 10 mm Druck bei 165° siedet, durch mehrmalige Destillation unter Minderdruck. Von der Undecylensäure, Schmp. 24.5°, unterscheidet sich die neue Säure durch den tieferliegenden Schmelzpunkt, der in mehreren Fällen, nach scharfem Auspressen der leicht erstarrenden Masse, nur ein geringes niedriger als 19° gefunden wurde.

0.15275 g Sbst.: 0.40145 g CO_2, 0.1495 g H_2O. — 0.15255 g Sbst.: 0.3995 g CO_2, 0.1498 g H_2O.

$C_{11}H_{20}O_2$. Ber. C 71.66, H 10.96.
Gef. » 71.67, 71.42, » 10.97, 11.00.

Zur Bestimmung des Molekulargewichtes wurde $\vartheta\iota$-undecylensaures Baryum dargestellt, welches in seinen Eigenschaften dem gewöhnlichen α-undecylensauren Salz vollkommen ähnlich ist.

0.1675 g Sbst.: 0.0776 g $BaSO_4$.

$(C_{11}H_{19}O_2)_2Ba$. Ber. Ba 27.27. Gef. Ba 27.26.

Auch durch die Analyse des fast unlöslichen $\vartheta\iota$-undecylensauren Silbers wurde die Formel der Säure bestätigt:

0.185 g Sbst.: 0.3064 g CO_2, 0.1124 g H_2O. — 0.1875 g Sbst.: 0.0695 g Ag. — 0.331 g Sbst.: 0.1224 g Ag.

$C_{11}H_{19}O_2Ag$. Ber. C 45.34, H 6.59, Ag 37.07.
Gef. » 45.17, » 6.81, » 37.06, 36.98.

Um festzustellen, dass bei der Reduction der Monobromundecylensäure mittels Natrium lediglich $\vartheta\iota$-Undecylensäure, aber keine Undecylsäure $C_{11}H_{22}O_2$ entstanden war, wurde das Verhalten der ersteren Säure gegen Brom geprüft. Dabei zeigte sich, dass 1 Theil der neuen Säure, im fünffachen Gewichte Schwefelkohlenstoff gelöst, etwa 0.87 Theile Brom, aber keinen weiteren Ueberschuss aufnahm. Nach

Entfernung des Verdünnungsmittels hatte das rückständige, tief schmelzende Präparat genau die Zusammensetzung eines $\vartheta\iota$-Undecylensäuredibromids.

0.385 g Sbst.: 0.4195 g AgBr.

$C_{11}H_{20}Br_2O_2$. Ber. Br 46.47. Gef. Br 46.37.

Von der gewöhnlichen $\alpha\iota$-Undecylensäure, $CH_2{:}CH.(CH_2)_8.CO_2H$, unterscheidet sich die neue $\vartheta\iota$-Säure, $CH_3.CH{:}CH.(CH_2)_7.CO_2H$, scharf durch ihr Verhalten bei der Oxydation durch Chromtrioxyd in Eisessiglösung, indem unter geeigneten Bedingungen aus der ersteren ca. 80 pCt. der theoretisch möglichen Menge von Sebacinsäure, ohne fassbare homologe Säuren, erhalten wurden; die neue $\vartheta\iota$-Undecylensäure liefert dagegen unter gleichen Umständen nur Azelainsäure, $C_9H_{16}O_4$, ohne eine Spur von Sebacinsäure. Die Azelainsäure wurde durch Schmelzpunkt und Siedepunkt (unter 15 mm), sowie durch eine Analyse des Silbersalzes identificirt.

0.318 g Sbst.: 0.1703 g Ag.

$C_9H_{14}O_4Ag_2$. Ber. Ag 53.69. Gef. Ag 53.55.

Während sich so die beiden isomeren Undecylensäuren in chemischer Hinsicht sehr deutlich von einander unterscheiden, sind die Differenzen in den physikalischen Eigenschaften, wie für die freien Säuren, so auch für deren Derivate, nur gering. Während $\alpha\iota$-Undecylensäureamid, $C_{11}H_{19}O.NH_2$, bei 86—87° schmilzt, beobachtet man für das isomere $\vartheta\iota$-Undecylensäureamid den Schmp. 81—82°.

0.167 g Sbst.: 0.4405 g CO_2, 0.1738 g H_2O. — 0.1425 g Sbst.: 9.48 ccm N (23°, 758 mm).

$C_{11}H_{19}O.NH_2$. Ber. C 72.03, H 11.57, N 7.66.
Gef. » 71.94, » 11.67, » 7.47.

Auf Veranlassung des Einen von uns hat H. Nördlinger die Undecylensäure in Dekamethylendicarbonsäure übergeführt:

$$CH_2{:}CH.(CH_2)_8.CO_2H \rightarrow CH_2Br.(CH_2)_9.CO_2CH_3 \rightarrow CO_2H.(CH_2)_{10}.CO_2H.$$

Komppa[1]) hat durch Elektrosynthese aus *n*-Pimelinsäure eine mit der vorigen identische, ihrer Bildungsweise nach gleichfalls sicher normale Dekamethylendicarbonsäure erhalten. Demgegenüber gewinnt er aus dem ω-Bromundecylsäuremethylester Nördlinger's durch Malonestersynthese eine bei 82° schmelzende »normale Undekamethylendicarbonsäure«. Als eine solche wird aber bekanntlich seit Grossmann's Untersuchung die Brassylsäure mit dem Schmp. 112°, resp. 114°[2]) betrachtet, und hieraus zieht man nicht unwichtige Rück-

[1]) Festschrift d. Polyt. Inst. Helsingfors, April 1899. — Chem. Centralblatt 1899, II, 1016.

[2]) Diese Berichte 26, 645: R. 811.

schlüsse auf die Natur der Eruca- und Brassidin-Säure. Komppa weist selbst auf die in der That unerklärlichen Unterschiede in den Eigenschaften der Brassylsäure und seiner »normalen Undekamethylendicarbonsäure« hin. Im Gegensatz hierzu wollen wir feststellen, dass man aus dem Nördlinger'schen x-Bromundecylsäuremethylester mittels Natriummalonester leicht eine normale Undekamethylendicarbonsäure gewinnen kann, welche bei 113—114° schmilzt und hiernach als identisch mit der gewöhnlichen Brassylsäure betrachtet werden darf. Die Resultate und Schlussfolgerungen Komppa's, hinsichtlich einer normalen Undekamethylendicarbonsäure vom Schmp. 82°, sind also hinfällig; es war das übrigens von vorn herein anzunehmen, mit Rücksicht auf das merkwürdige, durch v. Baeyer entdeckte Periodicitätsgesetz für die Schmelzpunkte der normalen Alkylendicarbonsäuren, dem sich wohl die Brassylsäure, keineswegs aber die Komppa'sche Dicarbonsäure vom Schmp. 82° unterordnet.

Die Umwandelung der Undecylensäure in Brassylsäure gelingt leicht folgendermaassen. Zu einer Lösung von Natriummalonsäureester (aus 24 g Malonester und 3.4 g Natrium) in der 12-fachen Menge absoluten Alkohols fügt man 41 g x-Monobromundecylsäureester (Sdp. 165° uncorr. unter 10 mm Druck) allmählich unter Umschütteln zu. Während die Reaction unter Ausscheidung von Bromnatrium alsbald beginnt, lässt man die Mischung zunächst 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen und erhitzt hierauf im Wasserbad nach und nach stärker und bis zur neutralen Reaction, wozu etwa 36 Stunden erforderlich sind. Schliesslich wird der Alkohol abdestillirt, Wasser hinzugefügt und der entstandene Undecantricarbonsäureester,

$$(CO_2CH_3).(CH_2)_{10}.CH(CO_2C_2H_5)_2,$$

nach dem Trocknen mit Chlorcalcium und Entfernen des Verdünnungsmittels scharf im luftverdünnten Raume rectificirt. Hierbei zeigte sich schon für dieses Präparat eine wesentliche Abweichung von den vorliegenden Angaben, indem der Tricarbonsäureester unter 10 mm Druck bei 233—234° siedet (nicht bei 223—224°).

0.143 g Sbst.: 0.3327 g CO_2, 0.1242 g H_2O.

$C_{19}H_{34}O_6$. Ber. C 63.63, H 9.58.
Gef. » 63.45, » 9.73.

Verseift man den reinen Methyldiäthylundecantricarbonsäureester auf dem Wasserbad mit alkoholischem Kali, destillirt den Alkohol ab, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an und nimmt die ausgeschiedene Tricarbonsäure in Aether auf, dann scheidet sich, nachdem der Aether verdunstet ist, beim Ausbreiten des bei Zimmertemperatur in dickeren Schichten ziemlich hartnäckig Aether zurückhaltenden Oels in ganz flachen Schichten, schon nach kurzer Zeit feste, bald vollkommen pulverisirbare, ölfreie Undecantricarbonsäure,

$$CO_2H.(CH_2)_{10}.CH(CO_2H)_2,$$

aus. Dieselbe ist also keineswegs ein Oel, wie Komppa angiebt, vielmehr eine hochschmelzende Substanz, deren Schmelzpunkt man jedoch nicht bestimmen kann, da sie beim Erwärmen schon unterhalb desselben unter Abspaltung von Kohlensäure in Brassylsäure übergeht. Die Analyse bestätigte, dass Undecantricarbonsäure vorlag.

0.1735 g Sbst.: 0.36955 g CO_2, 0.1313 g H_2O. — 0.1500 g Sbst.: 0.3197 g CO_2, 0.1142 g H_2O.

$C_{14}H_{24}O_6$. Ber. C 58.28, H 8.41.
Gef. » 58.09, 58.13, » 8.48, 8.53.

Das undecantricarbonsaure Baryum wurde aus der durch Ammoniak neutralisirten, weingeistigen Lösung mittels heisser Chlorbaryumlösung ausgefällt und über Schwefelsäure getrocknet.

0.1385 g Sbst.: 0.0577 g Ba.

$(C_{14}H_{21}O_6)_2Ba_3$. Ber. Ba 41.95. Gef. Ba 41.66.

Wenn man die fein gepulverte Undecantricarbonsäure in einen weiten Reagenscylinder bringt und in einem Bade allmählich erwärmt, so beginnt die Kohlendioxydentwickelung bereits bei etwa 60° und ist nach dem Erwärmen bis auf 114° beendigt. Nach dem Erkalten erstarrt das Product zu einer graubraunen, krystallinischen Masse, die in mehreren Fällen von 99—108° erweichte und schmolz, wie das von einer nicht ganz reinen Brassylsäure zu erwarten ist. Man kann die Säure entweder nur durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser reinigen, wobei man einen Schmelzpunkt von 111—112° erhält, oder man destillirt zunächst im luftverdünnten Raum. Der Siedepunkt lag unter 25 mm Druck bei 261° (uncorr.), und der Schmelzpunkt der auf diesem Wege gereinigten Säure wurde bei 113—114° gefunden.

0.1485 g Sbst.: 0.3464 g CO_2, 0.1339 g H_2O. — 0.1365 g Sbst.: 0.3188 g CO_2, 0.1243 g H_2O.

$C_{13}H_{24}O_4$. Ber. C 63.87, H 9.93.
Gef. » 63.62, 63.87, » 10.11, 10.21.

Die Molekulargewichtsbestimmung der Brassylsäure wurde durch eine Analyse des Baryumsalzes ausgeführt.

0.1425 g Sbst.: 0.0871 g $BaSO_4$.

$C_{13}H_{22}O_4Ba$. Ber. Ba 36.19. Gef. Ba 35.97.

Das Diamid der Brassylsäure wurde durch Erwärmen derselben mit 2 Mol. Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbade und Eintropfenlassen des so erhaltenen Oeles in überschüssiges, wässriges Ammoniak bei 0° dargestellt. Es schmolz bei 177° und gab bei der Analyse scharf auf die Formel $CO(NH_2).(CH_2)_{11}.CO(NH_2)$ stimmende Zahlen; für das Diamid der Brassylsäure aus Erucasäure ist übereinstimmend der Schmp. 177° angegeben worden.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.

802. F. Krafft und W. Rosiny: Ueber Reindarstellung der hochmolekularen Säureanhydride $(C_nH_{2n-1}O)_2O$.

(Eingegangen am 11. December).

Die zunehmende Kenntniss der Beziehungen zwischen hochmolekularen Fettkörpern und wasserstoffärmeren Verbindungen macht für die Ersteren die genauere Kenntniss der reactionsfähigeren Derivate erwünscht. In diesem Sinne haben wir die Untersuchung der grösstentheils noch unbekannten oder ungenügend studirten Anhydride der normalen, höheren Fettsäuren in Angriff genommen. Die Darstellung derselben durch Einwirkung von Säurechloriden auf Alkalisalze ist in beliebigem Maassstabe ausführbar, wenn man für Reinheit und vollkommene Trockenheit der Ausgangsmaterialien sorgt.

n-**Heptylsäureanhydrid**, $(C_7H_{13}O)_2O$. Heptoylchlorid, das unter 15 mm Druck bei 68° siedet, wird durch wiederholte Rectification von den letzten Spuren Phosphoroxychlorid und Chlorwasserstoff leicht befreit; heptylsaures Natrium, aus äquivalenten Mengen Säure und Natrium in alkoholischer Lösung, wird im Vacuumexsiccator und sodann im Trockenschrank bei 140° getrocknet und bis zum Gebrauch vor Feuchtigkeit geschützt. Zu 31 Theilen des Natriumheptylats giebt man nicht zu langsam 29.5 Theile Heptoylchlorid zu, worauf die Mischung sich erwärmt und verflüssigt, sodass man mittels eines Rührers eine ziemlich homogene Masse erhält, die schliesslich noch einige Stunden unter Umschütteln im Oelbad auf 60—80° erhitzt wird. Der Geruch des Säurechlorids ist dann verschwunden und an seine Stelle derjenige des Anhydrids getreten, welches man nunmehr durch Aufnehmen in trocknem Benzol und Filtration vom Chlornatrium trennt und schliesslich rectificirt. Das *n*-Heptylsäureanhydrid ist eine wasserhelle, leicht bewegliche, ölige Flüssigkeit, die bei 17° schmilzt und unter 15 mm Druck bei 164.5° siedet. Es hat einen eigenthümlichen, ozonähnlichen, indessen keineswegs unangenehmen Geruch. Aus der Luft nimmt es langsam Feuchtigkeit auf unter Rückbildung von Heptylsäure.

0.14265 g Sbst.: 0.362 g CO_2, 0.141 g H_2O.

$(C_7H_{13}O)_2O$. Ber. C 69.35, H 10.84.

Gef. » 69.21, » 11.08.

n-**Octylsäureanhydrid**, $(C_8H_{15}O)_2O$. Auf die Reinheit der Ausgangsmaterialien verwendet man dieselben Vorsichtsmaassregeln, wie im vorstehenden Falle. Zur Darstellung des Anhydrids werden 30 Th. Octoylchlorid vom Sdp. 80° unter 12 mm Druck mit 31.2 Th. des scharf getrockneten Natriumcaprylats gut gemischt. Nachdem auch hier Erwärmung und Verflüssigung eingetreten sind, digerirt man noch einige Stunden bei 60—80°, verdünnt das Reactionsproduct mit der fünffachen Menge Benzol und lässt das Chlornatrium während einiger

Stunden absitzen, worauf man filtrirt und unter vermindertem Druck und unter Schutz gegen die Feuchtigkeit der Wasserluftpumpe rectificirt. *n*-Octylsäureanhydrid ist eine wasserhelle, schwächer als das vorbeschriebene Anhydrid riechende Flüssigkeit, die unter 15 mm Druck bei 186° siedet; der Schmelzpunkt wurde vorläufig bei — 1° gefunden.

0.170 g Sbst.: 0.4416 g CO_2, 0.1783 g H_2O.

$(C_8H_{15}O)_2O$. Ber. C 71.03, H 11.21.

Gef. » 70.84, » 11.76.

n-Nonylsäureanhydrid, $(C_9H_{17}O)_2O$. Wird aus 20 Theilen Nonylchlorid und 22 Theilen vollkommen trocknem, nonylsaurem Natrium ganz in der oben beschriebenen Weise gewonnen und durch Rectification an der Wasserluftpumpe gereinigt. Es bildet in der Kälte eine weisse Krystallmasse, die bei 16° schmilzt und unter 15 mm Druck bei 207° unzersetzt siedet.

0.1745 g Sbst.: 0.46235 g CO_2, 0.182 g H_2O.

$(C_9H_{17}O)_2O$. Ber. C 72.40, H 11.51.

Gef. » 72.34, » 11.69.

n-Laurinsäureanhydrid, $(C_{12}H_{23}O)_2O$. Bei Mischung von 20 Theilen Laurylchlorid und 22 Theilen scharf getrocknetem Natriumlaurinat tritt ebenfalls noch spontane Erwärmung ein, nach deren Aufhören man einige Stunden unter Feuchtigkeitsausschluss auf 100° erwärmt. Hierauf verdünnt man die Reactionsmasse mit der sechsfachen Menge Benzol und filtrirt warm vom Chlornatrium ab, nachdem sich das Letztere möglichst vollständig abgesetzt hat. Hat man nunmehr das Benzol an der Wasserluftpumpe abdestillirt, so ist das hier erreichbare Vacuum nicht mehr genügend, um das Anhydrid ohne Zersetzung zu rectificiren. Man bedient sich daher zu diesem Zwecke für kleinere wie für grössere Mengen der v. Babo'schen Wasserquecksilberluftpumpe. Der Siedepunkt des Laurinsäureanhydrids lag für eine Probe, welche in dem von Krafft und Weilandt benutzten Apparate destillirt wurde, bei 166° (Steighöhe für die Dämpfe ca. 65 mm). Das so gereinigte Anhydrid ist eine weisse, ziemlich harte Krystallmasse von sehr schwachem Geruch. Der Schmelzpunkt liegt bei 41°.

0.1350 g Sbst.: 0.3723 g CO_2, 0.1502 g H_2O.

$(C_{12}H_{23}O)_2O$. Ber. C 75.30, H 12.15.

Gef. » 75.21, » 12.47.

Myristinsäureanhydrid, $(C_{14}H_{27}O)_2O$. Zur Darstellung erhitzt man 16.5 Theile des Säurechlorids mit 17 Theilen scharf getrocknetem Natriummyristat, unter Abschluss gegen die feuchte Luft, im Oelbade bis zum Verschwinden des Chloridgeruchs auf 100°. Hierauf lässt man mit der siebenfachen Menge trocknen Benzols bis zum völligen Absitzen des Chlornatriums stehen, filtrirt sodann und

entfernt das Benzol unter Minderdruck. Das in lockerer Form zurückbleibende Anhydrid wird im absoluten Vacuum der Quecksilberpumpe destillirt. Unter den obigen Bedingungen geht es bei vollkommen grünem Kathodenlicht constant bei 198° über und bildet dann eine weisse Krystallmasse, die ohne weitere Reinigung bei 51° schmilzt.

0.1422 g Sbst.: 0.3969 g CO_2, 0.1649 g H_2O.

$(C_{14}H_{27}O)_2O$. Ber. C 76.61, H 12.44.
Gef. » 76.12, » 12.99.

Palmitinsäureanhydrid, $(C_{16}H_{31}O)_2O$. Da dieses Anhydrid auch im vollständigen Vacuum nicht mehr unzersetzt flüchtig ist, so empfiehlt es sich, auf die Reinheit und Trockenheit der Ausgangsmaterialien die möglichste Sorgfalt zu verwenden. Nachdem man 31.5 Theile Natriumpalmitat und 30.5 Theile frisch destillirtes Säurechlorid innig vermischt und unter langsamer Temperatursteigerung 3 Stunden auf 120° erhitzt hat, giesst man die Masse in die siebenfache Menge Benzol und verfährt wie in den anderen Fällen. Nach dem Verjagen des Benzols unter Minderdruck erscheint der Rückstand als lockere und blendend weisse Masse, die nach dem Umschmelzen eine ziemliche Härte annimmt. Das vorliegende, so dargestellte Präparat besass nahezu den Schmelzpunkt der Palmitinsäure selbst.

0.1570 g Sbst.: 0.4467.5 g CO_2, 0.1845 g H_2O.

$(C_{16}H_{31}O)_2O$. Ber. C 77.64, H 12.66.
Gef. » 77.58, » 13.16.

Zu der Darstellung dieser Anhydride ist noch zu bemerken, dass man grössere Quantitäten nicht unnöthig einer länger fortgesetzten Destillation, welche der Reinheit des Präparates zuletzt doch schaden kann, unterwerfen wird. Es ist dann vielmehr zweckmässig, die Vacuumdestillation zur Entfernung anhaftender kleiner Säuremengen mit Vortheil zu benutzen, und von dem Rückstand eine Probe auf seinen constanten Siedepunkt und seine Eigenschaften zu prüfen.

Phenylheptadecylensäure, $C_6H_5.C_{16}H_{30}.CO_2H$.

Zur Prüfung der Frage, in wie weit sich diese leicht darstellbaren Anhydride als Reagentien nach Art des viel benutzten Essigsäureanhydrids verwenden lassen dürften, wurde die Synthese eines sehr hohen Homologons der Zimmtsäure versucht, wie es bei der Condensation von Benzaldehyd und Palmitinsäure entstehen muss. Da sich diese Synthese bei Innehaltung der erforderlichen Versuchsbedingungen unschwer ausführen lässt, kann man annehmen, dass die höheren Säureanhydride sich auch noch in manchen anderen Fällen, analog den niederen, mit Erfolg gebrauchen lassen werden.

Zur Darstellung der Phenylheptadecylensäure wurden 6 g bei 150—160° getrocknetes Natriumpalmitat, 4 g Benzaldehyd und 20 g

Palmitinsäureanhydrid in ein Rundkölbchen gebracht, dessen aufgesetztes Kühlrohr gegen die Luftfeuchtigkeit durch ein Chlorcalciumrohr geschützt war. Das Erhitzen geschah während 36 Stunden in Wood'scher Legirung, bei 85° beginnend, unter allmählicher Steigerung bis auf 170°. Die Masse, welche den Geruch nach Benzaldehyd noch nicht ganz verloren hatte, wurde heiss in Wasser gegossen und damit bis zum Verschwinden des Benzaldehyds gekocht. Etwas noch vorhandenes Palmitinsäureanhydrid wurde durch verdünnte Kalilauge verseift und sodann angesäuert. Die ausgeschiedenen Säuren, mit Wasser umgeschmolzen und getrocknet, werden im Vacuum des Kathodenlichts bis zu einer Dampftemperatur von ca. 190° erhitzt, wobei alle Palmitinsäure abdestillirt und ein wenig gefärbter Rückstand hinterbleibt. Diesen krystallisirt man aus tiefsiedendem Ligroin wiederholt um und erhält so die Phenylheptadecylensäure in feinen Krystallnadeln, deren Schmelzpunkt vorläufig zu 87—88° bestimmt wurde. Die Ausbeute betrug etwa 4 g, also gegen 50 pCt. der Theorie. Die Analyse zeigte, dass in der That Phenylheptadecylensäure vorlag.

0.1877 g Sbst.: 0.4075 g CO_2, 0.1355 g H_2O.

$C_{23}H_{36}O_2$. Ber. C 80.15, H 10.56.
Gef. » 80.10, » 10.94.

Das phenylheptadecylensaure Silber fällt aus einer stark ammoniakalischen Lösung der Säure mit Silbernitrat beim Absaugen des Ammoniaks im Vacuumexsiccator als voluminöser Niederschlag aus, den man so lange auswäscht, bis er krystallinisch wird.

0.152 g Sbst.: 0.03385 g Ag.

$C_{23}H_{35}O_2Ag$. Ber. Ag 23.92. Gef. Ag 23.98.

Die Phenylheptadecylensäure lässt sich aus Benzaldehyd und Natriumpalmitat auch vermittelst Essigsäureanhydrid darstellen; in diesem Falle ist die Ausbeute jedoch eine sehr mittelmässige, und das Product nicht leicht zu reinigen, woraus sich also ergiebt, dass die Anwendung der hochmolekularen Säureanhydride $(C_nH_{2n-1}O)_2O$ zu präparativen Zwecken manchmal nicht nur leicht möglich, sondern auch vortheilhaft ist.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.

803. F. Krafft und F. Tritschler: Ueber Derivate hochmolekularer ungesättigter Carbonsäuren.

(Eingegangen am 11. December.)

Es erschien von Interesse, einige von den zahlreichen Verbindungstypen, welche in der Ameisensäurereihe genau bekannt sind, auch für die hochmolekularen Glieder der Oelsäurereihe darzustellen, und wir haben daher neben der Undecylensäure auch noch die wegen ihres Vorkommens wichtigen und leicht zugänglichen Säuren mit 18 und 22 Kohlenstoffatomen in dieser Richtung untersucht.

Undecylensäurechlorid, $C_{10}H_{19}.CO.Cl$.

Dieses Säurechlorid lässt sich mit nahezu quantitativer Ausbeute isoliren, wenn man Undecylensäure unter guter Eiskühlung in molekularer Menge allmählich zu Phosphorpentachlorid zugiebt und die Reaction schliesslich durch ganz gelindes Erwärmen zu Ende führt. Das Phosphoroxychlorid wird unter stark vermindertem Druck abdestillirt und das Undecylensäurechlorid nach 2—3-maliger Rectification als farbloses, unter 14 mm Druck bei 128.5° siedendes Oel erhalten. Verseifung führt wieder zur gewöhnlichen Δ^{z}-Undecylensäure vom Schmp. 24.5°.

0.1110 g Sbst.: 0.2655 g CO_2. 0.0945 g H_2O. — 0.1390 g Sbst.: 0.098 g AgCl.

$C_{10}H_{19}.CO.Cl$. Ber. C 65.14, H 9.47, Cl 17.50.
Gef. » 65.23, » 9.54, » 17.43.

Undecylensäureanhydrid, $C_{10}H_{19}.CO.O.CO.C_{10}H_{19}$.

Man giebt in einen geräumigen, gegen Luftfeuchtigkeit geschützten Kolben 8 Th. reines Undecylensäurechlorid und fügt nicht zu rasch 9 Th. staubförmiges, undecylensaures Natrium zu, welches zuerst im Vacuumexsiccator und hierauf unter stark vermindertem Druck bei 140° vollkommen getrocknet worden ist. Nachdem man die Mischung 4 Stdn. unter häufigem Umschütteln im Oelbad auf 110° erhitzt hat, ist dieselbe unter Ausscheidung von Chlornatrium leichtflüssig geworden. Man trennt das Undecylensäureanhydrid vom Chlornatrium durch Aufnehmen in etwa 6 Th. trocknen Benzols und Filtration unter Erwärmen und Feuchtigkeitsausschluss. Das Benzol wird unter stark vermindertem Druck abdestillirt und hierauf das Anhydrid im vollständigen Vacuum der Wasserquecksilberluftpumpe rectificirt, unter welchen Umständen es sich noch ganz unzersetzt verflüchtigt. Die Reaction verläuft nahezu quantitativ, sodass die Ausbeute von der Sorgfalt bei der Reinigung abhängt. Ein langsames Steigen der Badtemperatur, zur Entfernung der letzten Benzolspuren, ist bei dieser Reinigungsmethode nothwendig. Bei gutem Vacuum, das durch ein

scharf an die Wand der Hittorf'schen Röhre gezeichnetes, grünes Licht zu erkennen ist, siedet das **Undecylensäureanhydrid**, bei einer Steighöhe von 11 cm für die Dämpfe, bei 179°; bei einer Steighöhe von 3.5 cm liegt der Siedepunkt bereits bei 170°. Das so gereinigte, vollkommen farblose Undecylensäureanhydrid erstarrt leicht und schmilzt bei 13 - 13.5°.

0.1410 g Sbst.: 0.3900 g CO_2, 0.1400 g H_2O.

$(C_{10}H_{19}.CO)_2O$. Ber. C 75.35, H 10.95.
Gef. » 75.43, » 11.12.

In Schwefelkohlenstofflösung giebt das Undecylensäureanhydrid mit Brom ein im Vacuumexsiccator nach längerem Stehen warzenförmig auskrystallisirendes **Tetrabromid** vom Schmp. 36.5°.

0.1910 g Sbst.: 0.2155 g $AgBr$.

$(C_{10}H_{19}Br_2.CO)_2O$. Ber. Br 47.72. Gef. Br 48.01.

Undecylensäurenitril, $C_{10}H_{19}.CN$.

Undecylensäureamid, $C_{11}H_{19}O.NH_2$, aus dem Reactionsproduct von Undecylensäure und Phosphorpentachlorid mit eiskaltem, wässrigem Ammoniak leicht darstellbar, und aus Alkohol in weissen Schüppchen vom Schmp. 87° krystallisirend, wird mit 1 Mol. Phosphorpentachlorid zusammengeschüttelt und zuletzt gelinde erwärmt. Man isolirt das Undecylensäurenitril durch Rectification unter Minderdruck; es siedet bei 129—130° unter 14 mm Druck und auch unter gewöhnlichem Druck unzersetzt bei 257°. In organischen Lösungsmitteln ist es sehr leicht, in Wasser dagegen nicht löslich. Durch Verseifung erhält man wieder die gewöhnliche α-Undecylensäure zurück.

0.1740 g Sbst.: 0.5095 g CO_2, 0.1800 g H_2O. — 0.1510 g Sbst.: 0.0127 g N.

$C_{10}H_{19}.CN$. Ber. C 79.89, H 11.62, N 8.49.
Gef. » 79.86, » 11.59, » 8.45.

Zur Darstellung eines höheren ungesättigten Amins, des **Undecenylamins**, $C_{11}H_{21}.NH_2$, trägt man in die Lösung von 3 Th. Nitril in 30 Th. absolutem Alkohol unter anfänglicher Kühlung durch Eiswasser allmählich 4 Th. metallisches Natrium, zuerst in kleinen Schnitzeln, sodann bei langsamer erfolgender Lösung in grösseren Stücken ein und erhitzt schliesslich im Oelbad. Man giesst sodann die noch warme Lösung in Eiswasser und nimmt das freie Amin in Aether auf, um es nach dem Trocknen des ätherischen Auszugs über Kali- und Baryt-Hydrat unter vermindertem Druck zu rectificiren. Ausbeute 85 pCt. der Theorie. Das **Undecenylamin** bildet eine farblose, stark laugenhaft riechende Flüssigkeit, die in einer Kältemischung zur weissen Krystallmasse erstarrt, aber schon unter 0° wieder schmilzt. Der Siedepunkt liegt unter 16 mm Druck bei 123°, unter gewöhnlichem Druck bei 238—240°.

0.1580 g Sbst.: 0.453 g CO_2, 0.190 g H_2O. — 0.179 g Sbst.: 12.75 ccm N (19°, 759 mm).

$C_{11}H_{21}.NH_2$. Ber. C 77.98, H 13.72, N 8.30.
Gef. » 78.19, » 13.48, » 8.18.

Monobenzoylundecenylamin, $C_{11}H_{21}.NH.COC_6H_5$, krystallisirt aus Benzol in Blättchen vom Schmp. 41—42° und addirt energisch 2 Mol. Brom.

0.111 g Sbst.: 0.322 g CO_2, 0.1005 g H_2O.

$C_{11}H_{21}.NH.COC_6H_5$. Ber. C 79.03, H 9.98.
Gef. » 79.11, » 10.15.

An Phenylsenföl lagert sich Undecenylamin in alkoholischer Lösung leicht an unter Bildung eines **Phenylundecenylthioharnstoffs**, $C_{11}H_{21}.NH.CS.NH.C_6H_5$, farblose Blättchen vom Schmp. 48°. Mit Schwefelkohlenstoff entsteht **Diundecenylthioharnstoff**, $(C_{11}H_{21}.NH)_2CS$, weisse Blättchen vom Schmp. 50.5°.

Aus dem Undecenylsäurenitril gewinnt man leicht das **Undecenylamidoxim**, $C_{10}H_{19}.C(:N.OH)(NH_2)$, durch Anlagerung von Hydroxylamin, das man im Ueberschuss auf die alkoholische Lösung des Nitrils einwirken lässt. Das vorsichtig aus Benzol umkrystallisirte Amidoxim stellt feine, weisse, glänzende Blättchen vom Schmp. 69° dar.

0.1400 g Sbst.: 0.3414 g CO_2, 0.1420 g H_2O. — 0.212 g Sbst.: 27 ccm N (16.5°, 741 mm).

$C_{11}H_{22}N_2O$. Ber. C 66.75, H 11.21, N 14.16.
Gef. » 66.50, » 11.37, » 14.44.

Elaïdinsäurechlorid, $C_{17}H_{33}.CO.Cl$.

Dieses Chlorid entsteht leicht aus äquivalenten Mengen Elaïdinsäure und Phosphorpentachlorid, wobei anfänglich gut zu kühlen und zuletzt auf etwa 45° zu erwärmen ist. Elaïdinsäurechlorid ist eine farblose, an feuchter Luft wenig rauchende Flüssigkeit, die unter 13 mm Druck nicht ganz unzersetzt bei 216° siedet, in einer Kältemischung erstarrt, aber schon unter 0° wieder schmilzt.

0.1850 g Sbst.: 0.3540 g CO_2, 0.1350 g H_2O. — 0.1620 g Sbst.: 0.0785 g AgCl.

$C_{17}H_{33}.CO.Cl$. Ber. C 71.81, H 11.08, Cl 11.79.
Gef. » 71.51, » 11.21, » 12.03.

Für die Darstellung der meisten Derivate empfiehlt es sich, das rohe Elaïdinsäurechlorid zu verwenden. Mit gut gekühltem, wässerigem Ammoniak erhält man leicht **Elaïdinamid** vom Schmp. 89—90°. Erwärmt man dieses, nachdem es durch sorgfältiges Auswaschen von Ammoniumsalzen ganz befreit und im luftverdünnten Raume scharf getrocknet worden ist, mit Phosphorpentachlorid, so erhält man das **Elaïdinsäurenitril**, $C_{17}H_{33}.CN$. Dieses destillirt man nicht ohne Weiteres, sondern nimmt es in Aether auf, wäscht mit Wasser und

trocknet, worauf man das Nitril als eine farb- und nahezu geruchlose Flüssigkeit erhält, die unter 16 mm Druck bei 213—214° siedet und bei etwa —1° schmilzt. Die Verseifung ergab wieder Elaïdinsäure.

0.1820 g Sbst.: 0.5500 g CO_2, 0.2100 g H_2O. — 0.1100 g Sbst.: 0.0756 g N (4 ccm $^1/_{10}$-n.-$AgNO_3$).

$C_{17}H_{33}.CN$. Ber. C 82.01, H 12.66, N 5.33.
Gef. » 82.41, » 12.93, » 5.23.

Das Nitril wird in alkoholischer Lösung durch Natrium, unter den schon beim Undecylensäurenitril eingehaltenen Bedingungen, zu einem ungesättigten Amin reducirt.

Elaïdinamin, $C_{18}H_{35}.NH_2$, siedet unter 13 mm Druck bei 194—195°, und auch unter gewöhnlichem Druck ohne nennenswerthe Zersetzung bei 338—340°. Es erstarrt leicht zu einer weissen, bei 25° schmelzenden Masse.

0.0765 g Sbst.: 0.2275 g CO_2, 0.0960 g H_2O. — 0.0905 g Sbst.: 4 ccm N (8°, 765 mm).

$C_{18}H_{35}.NH_2$. Ber. C 80.78, H 13.97, N 5.25.
Gef. » 81.10, » 14.08, » 5.34.

Auch das Elaïdinamin zieht aus der Luft rasch Kohlendioxyd an, indem es zu einer weissen, pulverigen Masse zerfällt, die einen höheren Schmelzpunkt als das freie Amin hat und mit Mineralsäuren wieder Kohlendioxyd entwickelt. **Elaïdinaminchlorhydrat**, $C_{18}H_{35}.NH_2.HCl$, fällt aus der ätherischen Lösung des Amins in weissen, glänzenden Schüppchen aus, die bei 185° unter Zersetzung schmelzen. In Alkohol löst sich das Chlorhydrat sehr leicht, in Aether und Wasser dagegen nur schwierig.

0.1610 g Sbst.: 0.0755 g AgCl.

$C_{18}H_{35}.NH_2.HCl$. Ber. Cl 11.66. Gef. Cl 11.59.

Das **Platindoppelsalz**, $(C_{18}H_{35}.NH_2.HCl)_2PtCl_4$, bildet gelbe, aus Weingeist umkrystallisirbare Schüppchen.

0.1405 g Sbst.: 0.0290 g Pt.

$(C_{18}H_{35}.NH_2.HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 20.63. Gef. Pt 20.64.

Benzoylelaïdinamin, $C_{18}H_{33}.NH.COC_6H_5$, krystallisirt aus Alkohol in weissen, glänzenden Blättchen vom Schmp. 63—64°.

0.1100 g Sbst.: 0.3270 g CO_2, 0.1105 g H_2O.

$C_{18}H_{35}.NH.COC_6H_5$. Ber. C 80.76, H 11.14.
Gef. » 81.07, » 11.26.

Das Anlagerungsproduct von Brom an das Benzoylderivat verliert schon im Vacuumexsiccator wieder etwas Bromwasserstoff, seine Analyse zeigte aber doch hinlänglich, dass die Doppelbindung im Elaïdinamin durch den nascirenden Wasserstoff bei Auflösung des Natriums in Alkohol nicht angegriffen worden ist.

0.0830 g Sbst.: 0.0620 g AgBr.

$C_{18}H_{35}Br_2.NH.COC_6H_5$. Ber. Br 30.09. Gef. Br 29.64.

Elaïdinamin und Schwefelkohlenstoff verbinden sich in alkoholischer Lösung, die man bis zum Aufhören der Schwefelwasserstoffentwickelung erwärmt, zu **Dielaïdinthioharnstoff**, $(C_{18}H_{33}.NH)_2CS$, weissen Blättchen vom Schmp. 73°, in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich.

0.1785 g Sbst.: 0.4900 g CO_2, 0.1975 g H_2O. — 0.1075 g Sbst.: 0.0420 g $BaSO_4$.

$(C_{18}H_{35}.NH)_2CS$. Ber. C 76.97, H 12.61, S 5.55.
Gef. » 77.02, » 12.76, » 5.36.

Durch Vereinigung von Elaïdinamin und Phenylsenföl in alkoholischer Lösung erhält man den **Phenylelaïdinthioharnstoff**, $C_{18}H_{35}.NH.CS.NH.C_6H_5$, in weissen, bei 65° schmelzenden Blättchen.

0.4090 g Sbst.: 0.0280 g $BaSO_4$.

$C_{18}H_{35}.NH.CS.NH.C_6H_5$. Ber. S 7.96. Gef. S 7.86.

Das **Oelsäurechlorid**, $C_{17}H_{33}.CO.Cl$, ist eine farblose, unter 13.5 mm Druck bei 213° siedende Flüssigkeit, deren völlige Reinigung bei den ersten Versuchen nur unter grossen Verlusten gelang, worauf die Analyse allerdings die Reinheit des Präparats erwies und die Verseifung wieder Oelsäure lieferte. Versucht man, ohne besondere Vorsichtsmaassregeln aus dem Oelsäureamid, $C_{17}H_{33}.CO.NH_2$, Schmp. 75°, nach dem Verfahren, welches glatt das Nitril der Elaïdinsäure liefert, auch Oelsäurenitril darzustellen, so erhält man in Folge einer Umlagerung nur Elaïdinsäurenitril.

Brassidinsäurederivate.

Das Brassidinsäurechlorid, $C_{21}H_{41}.CO.Cl$, muss durch Ausfrierenlassen aus der vom Phosphoroxychlorid befreiten Reactionsmasse gereinigt werden. Zur Gewinnung des **Brassidinsäureamids**, Schmp. 94°, kann indessen, wie bei anderen hochmolekularen Säuren, das rohe Chlorid verwendet werden. Aus dem Amid und Phosphorpentachlorid erhält man das **Brassidinsäurenitril**, $C_{21}H_{41}.CN$, das man vor der weiteren Reinigung dem Reactionsgemisch mit Aether entzieht, hierauf wäscht und destillirt. Ausbeute annähernd quantitativ. Das Nitril bildet eine weisse Krystallmasse, die bei 21—22° zu einer farb- und geruchlosen Flüssigkeit schmilzt und unter 17 mm Druck bei 257° siedet. Die Verseifung giebt wieder Brassidinsäure.

0.1685 g Sbst.: 0.5120 g CO_2, 0.1985 g H_2O. — 0.162 g Sbst.: 0.007413 g N (5.28 ccm $^1/_{10}$-*n*.-$AgNO_3$).

$C_{21}H_{41}.CN$. Ber. C 82.46, H 12.97, N 4.39.
Gef. » 82.87, » 13.20, » 4.57.

Das Nitril lässt sich ohne Schwierigkeit in alkoholischer Lösung durch Natrium zu **Brassidinamin**, $C_{22}H_{43}.NH_2$, reduciren. Aus

dem noch warm in Wasser gegossenen Reactionsproduct fällt man durch Salzsäure das Chlorhydrat, nimmt dasselbe, welches stark colloïdale Eigenschaften hat, nach dem Trocknen in wenig Alkohol auf und fällt nochmals durch Aether aus. Das Chlorhydrat bildet dann farblose, seidenglänzende Blättchen, die bei 130° unter Zersetzung zu einer gelben Flüssigkeit schmelzen. Mit reinem Wasser bildet es colloïdale Lösungen.

0.1273 g Sbst.: 0.0517 g AgCl.

$C_{22}H_{43}.NH_2.HCl$. Ber. Cl 9.85. Gef. Cl 10.04.

Aus dem Chlorhydrat gewinnt man das freie Amin durch Erwärmen mit concentrirter Kalilauge im Wasserbad. Nach dem Trocknen siedet es über Barythydrat unter 11 mm Druck bei 250°; der Schmelzpunkt der farb- und nahezu geruch-losen Krystallmasse liegt bei 45—46°. In Alkohol ist es ziemlich leicht, in Aether dagegen schwerer löslich. An der Luft geht es rasch durch Aufnahme von Kohlendioxyd in eine höher schmelzende, pulverige Salzmasse über.

0.1890 g Sbst.: 0.5685 g CO_2, 0.2325 g H_2O. — 0.2995 g Sbst.: 11.75 ccm N (21°, 761 mm).

$C_{23}H_{45}.NH_2$. Ber. C 81.61, H 14.05, N 4.34.
Gef. » 82.03, » 13.79, » 4.47.

Das Platindoppelsalz des Brassidinamins, $(C_{22}H_{43}.NH_2.HCl)_2PtCl_4$, lässt sich aus Alkohol umkrystallisiren. Es enthält 18.58 pCt. Platin, während die Theorie 18.63 pCt. verlangt.

Benzoylbrassidinamin, $C_{22}H_{43}.NH.COC_6H_5$,

entsteht leicht durch Erwärmen des freien Amins mit Benzoylchlorid auf 160° und bildet, aus Alkohol krystallisirt, silberglänzende Blättchen, die bei 74—75° schmelzen. Es nimmt unter Bildung eines zersetzlichen Additionsproductes 2 Bromatome auf.

Dibrassidinthioharnstoff und ähnliche Derivate des Brassidinamins lassen sich noch mit Leichtigkeit gewinnen.

Aus rohem Erucasäurechlorid erhält man mit wässrigem Ammoniak bei richtigem Arbeiten in quantitativer Ausbeute Erucasäureamid vom Schmp. 78—79°; dieses geht bei Wasserentziehung leicht unter Umlagerung in das oben beschriebene Nitril der Brassidinsäure über.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.

604. F. Krafft und G. Heizmann: Ueber Derivate des Tetradecylacetylens.

(Eingegangen am 14. December.)

Das chemische Verhalten eines sehr hochmolekularen Acetylens ist bisher noch nie genauer studirt worden. Wir haben einen solchen Kohlenwasserstoff in dieser Richtung untersucht.

Tetradecylacetylen, $C_{14}H_{29}.C:CH$ [1]), vereinigt sich mit Brom unter geeigneten Bedingungen zu einem Tetrabromid. 2g Tetradecylacetylen wurden in eine kleine Einschmelzröhre gebracht, der feste Kohlenwasserstoff durch eine Kältemischung gekühlt und langsam und tropfenweise 2 Mol.-Gew. trocknen Broms zugegeben. Das Reactionsgemisch liess man in der langsam schmelzenden Kältemischung einen Tag lang bei Lichtausschluss stehen. Dann wurde das Rohr zugeschmolzen, zuerst 6 Stunden im Wasserbad auf 40°, hierauf langsam innerhalb 2 Stunden auf 60° erwärmt und bei der letzteren Temperatur während 40 Stunden gehalten, immer unter Ausschluss von Licht, um Trübung und Zersetzung zu vermeiden. Dabei ging die anfangs tiefbraune Farbe des Oeles in eine rothe über; um die letzten Spuren des überschüssigen Broms wegzunehmen, wurde im Exsiccator bei 15 mm Druck getrocknet, bis die wiederholte Wägung Gewichtsconstanz ergab, und dann die nahezu farblose, unter 15 mm Druck nicht destillirbare Flüssigkeit analysirt.

0.3092 g Sbst.: 0.4282 g AgBr.

$C_{16}H_{30}Br_4$. Ber. Br 58.99. Gef. Br. 58.93.

Zur Darstellung der Kupferverbindung $C_{14}H_{29}.C:C.Cu.OH$ bringt man eine abgewogene Menge des Kohlenwasserstoffs in ein Gläschen mit Glasstopfen und versetzt mit einer ammoniakalischen Kupferchlorürlösung in berechneter Menge. Das Reactionsgemisch wird dann mittels einer Schüttelmaschine in lebhafte Bewegung versetzt, worauf sich nach einigen Stunden eine feste gelbgrüne Masse ausgeschieden hat, die abfiltrirt, mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und im Vacuumexsiccator getrocknet wird.

0.4820 g Sbst.: 0.1284 g CuO.

$C_{14}H_{29}.C:C.Cu.OH$. Ber. Cu 21.07. Gef. Cu 21.28.

Das Quecksilbersalz $C_{14}H_{29}.C:C.Hg.Cl$ wird ganz analog dem beim Kupfersalz beschriebenen Verfahren aus Tetradecylacetylen und einer 5-procentigen Sublimatlösung als rein weisser Körper erhalten und wie die vorige Verbindung gewaschen und getrocknet.

0.5032 g Sbst.: 0.2523 g HgS, 0.1568 g AgCl.

$C_{14}H_{29}.C:C.HgCl$. Ber. Hg 43.82, Cl 7.76.
Gef. » 43.22. » 7.69.

[1]) Diese Berichte 25, 2245.

Das Quecksilbersalz $C_{14}H_{29}.C:C.Hg_2.NO_3$ wurde erhalten, indem man einige Tropfen Tetradecylacetylen mit einer concentrirten Lösung von Mercuronitrat während eines halben Tages an der Schüttelmaschine in lebhafte Bewegung versetzt. Weisser, am Licht rasch grau werdender Körper. Zur Analyse wurde das Salz mit Schwefelwasserstoff zerlegt.

0.4065 g Sbst.: 0.2736 g HgS.

$C_{14}H_{29}.C:C.Hg_2.NO_3$. Ber. Hg 58.57. Gef. Hg 58.02.

Tetradecylacetylennatrium, $C_{14}H_{29}.C:C.Na$, wird auf folgende Weise dargestellt. Man bringt die abgewogene Menge Kohlenwasserstoff in eine kleine Bombe und trägt wenig mehr als die berechnete Menge möglichst fein zerschnittenen Natriums ein, wobei eine schwache Gasentwickelung auftritt. Um alle Luft und alle Feuchtigkeit auszuschliessen, wird die Bombe bis auf 15 mm Druck evacuirt und zugeschmolzen. Hierauf erwärmt man in einem Oelbade etwa 3—5 Stunden auf 120°, so lange, bis die Masse vollständig homogen und fest geworden ist. Das Tetradecylacetylennatrium wird als gelblich-weisser Körper erhalten, der bei 250° noch nicht schmilzt. Durch Feuchtigkeit, auch schon durch Weingeist, wird es, unter Abscheidung von Tetradecylacetylen, sofort zersetzt.

0.3736 g Sbst.: 0.1117 g Na_2SO_4.

$C_{14}H_{29}.C:C.Na$. Ber. Na 9.43. Gef. Na 9.69.

Nitrotetradecylacetylen, $C_{16}H_{29}.NO_2$.

Zur Nitrirung des Tetradecylacetylens wurden 5 g desselben in einen Reagenscylinder gebracht und dazu langsam bei einer Temperatur von —16° tropfenweise 25 g rauchende Salpetersäure zugegeben, sodass keine Oxydationsgase auftraten. Das rothgelbe Reactionsgemisch wurde zunächst in schmelzendem Eis stehen gelassen und dann 30—40 Stunden bei Zimmertemperatur mittels einer Rührmaschine in lebhafte Bewegung versetzt; eine längere Einwirkung der Salpetersäure erhöht die Ausbeute wesentlich. Schliesslich werden kleinere Eisstücke in den Reagenscylinder eingetragen, worauf sich ein Körper von butterartiger Consistenz abscheidet, der sich in der Kälte abfiltriren und mit Eiswasser bis zur neutralen Reaction auswaschen lässt. — Das hierauf fester gewordene Product wird abgepresst und im Vacuumexsiccator getrocknet.

0.1824 g Sbst.: 0.4841 g CO_2, 0.1738 g H_2O. — 0.1724 g Sbst.: 0.0088 g N.

$C_{16}H_{29}NO_2$. Ber. C 71.82, H 10.95, N 5.24.
Gef. » 72.38, » 10.70, » 5.10.

Amidotetradecylacetylen, $C_{14}H_{29}.C:C.NH_2$, liess sich folgendermaassen darstellen. 0.2 g Nitrokörper wurden in 4 g Eisessig gelöst, mit 1 g Zinkstaub versetzt unter anfänglich starkem Um-

schütteln. Dann wurde das Reactionsgemisch 4 Stunden lang im Oelbade in gelindem Sieden erhalten, bei einer Oelbadtemperatur von 120°. Der überschüssige Eisessig wurde nach Abdecantiren vom Zink unter 15 mm Druck bei 50—60° abdestillirt. Auf Wasserzusatz schied sich dann ein leicht filtrirbares und trocknendes grauweisses Product ab.

Da es nicht möglich war, den Amidokörper durch das in Aether leicht lösliche und durch Wasser zersetzliche Chlorhydrat hindurch zu reinigen, wurde derselbe unter 15 mm Druck rectificirt, und man erhielt auf diese Weise ein bei 41—42° schmelzendes, weisses Präparat, das einen Siedepunkt von ca. 195° unter 15 mm Druck hatte.

0.1452 g Sbst.: 0.4348 g CO_2, 0.175 g H_2O. — 0.1276 g Sbst.: 0.0080 g N.

$C_{16}H_{33}.NH_2$. Ber. C 80.89, H 13.19, N 5.92.
Gef. » 81.10, » 13.41, » 6.34.

Der Amidokörper wurde in Alkohol gelöst, die berechnete Menge von Platinchlorid zugefügt und die Lösung mit Wasser versetzt, worauf sich ein gelber, flockiger Niederschlag absetzte, der auf einem Filter gesammelt und mit Wasser gewaschen wurde. Die Analyse des exsiccatortrocknen Präparats gab die erwarteten Zahlen.

0.3987 g Sbst.: 0.09125 g Pt.

$(C_{16}H_{33}N.HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 22.03. Gef. Pt 22.8.

Tetradecylacetylensulfosäure, $C_{14}H_{29}.C:C.SO_3H$.

Da die Einwirkung des Schwefelsäureanhydrids auf den Kohlenwasserstoff zu heftig verläuft, behandelt man das Tetradecylacetylen mit concentrirter Schwefelsäure unter gleichzeitiger Wasserkühlung. Nach Verlauf von etwa 2 Stunden entsteht eine rothe Lösung, die man nach der Verdünnung mit Wasser durch Natronlauge schwach alkalisch macht und mit Kochsalz ausfällt. Dann löst man den abfiltrirten, weissen Niederschlag in viel Wasser und erwärmt auf höchstens 25°, da sich sonst das entstandene $C_{14}H_{29}.C:C.SO_3Na$ zum Theil zersetzt, was an dem aufschwimmenden Oel zu erkennen ist. Die so erhaltene Lösung wurde mit heisser Chlorbaryumlösung versetzt, der weisse, flockige Niederschlag abfiltrirt, getrocknet und analysirt.

0.2032 g Sbst.: 0.3850 g CO_2, 0.1485 g H_2O. — 0.4125 g Sbst.: 0.1297 g $BaSO_4$.

$(C_{16}H_{29}SO_3)_2Ba$. Ber. C 51.88, H 7.91, Ba 18.56.
Gef. » 51.67, » 8.19, » 18.49.

Tetradecylacetylencarbonsäure, $C_{14}H_{29}.C:C.CO_2H$.

Man bringt 4—5 g Tetradecylacetylen in eine kleine Saugflasche, deren seitlicher Ausfluss mit einem gut schliessenden Druckschlauch mit eingesetztem Glasstab verschlossen ist. Dazu giebt man die be-

rechnete Menge Natrium in kleinen, dünnen Scheiben und füllt den Kolben mit trocknem Kohlendioxyd. Hierauf wird während 4—5 Stunden auf 120° erhitzt und dann langsam ein scharf getrockneter Kohlensäurestrom über das entstandene Tetradecylacetylennatrium geleitet. Dabei hält man das Natriumsalz auf einer Temperatur von 130°, ebenfalls 4—5 Stunden lang, und lässt zuletzt im Kohlendioxydstrom erkalten.

Aus der harten Salzmasse entfernt man die unzersetzt gebliebenen Natriumkügelchen mit einer Pincette, zerstört die letzten Metallspuren durch Alkohol und nimmt die Natronseife in warmem Wasser auf, indem man den Alkohol wieder verdampft. Aus der gut abgekühlten Lösung scheidet Salzsäure einen flockigen, weissen Niederschlag aus, den man leicht abfiltriren und abpressen kann. Man erhält auf diese Weise aus 1 g Tetradecylacetylen meist 0.4 g Säure.

0.1475 g Sbst.: 0.4160 g CO_2, 0.1568 g H_2O.

$C_{16}H_{29}.CO_2H$. Ber. C 76.61, H 11.38.
Gef. » 76.92, » 11.91.

Die **Tetradecylacetylencarbonsäure** oder **Tetradecylpropiolsäure**, aus 50-procentigem Weingeist umkrystallisirt, bildet eine weisse, blättrig-krystallinische Masse vom Schmp. 44—45°. Sie ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich. Bei der Destillation unter 15 mm Druck zersetzt sie sich nahezu glatt in Kohlensäure und Tetradecylacetylen, welches mit alkoholischem Silbernitrat den bereits früher (l. c.) beschriebenen Niederschlag $C_{14}H_{29}.C:C.Ag$, $AgNO_3$ giebt.

Aus der schwach erwärmten, fast neutralen Lösung der Carbonsäure in Ammoniak fällt durch Silbernitrat **tetradecylpropiolsaures Silber**, $C_{14}H_{29}.C:C.CO_2Ag$, in traubenförmigen Aggregaten mikroskopischer, kugeliger Theilchen. Am Licht färbt es sich erst nach mehrtägigem Stehen, schmilzt dagegen bei 67° zu einer hell gelben Flüssigkeit, die sich dann rasch schwärzt.

0.1989 g Sbst.: 0.0574 g Ag.

$C_{16}H_{29}.CO_2Ag$. Ber. Ag 28.92. Gef. Ag 28.86.

Auch das **Calcium-** und **Baryum-Salz** werden durch Doppelzersetzung als mikrokrystallinische, traubige Aggregate ausgefällt und entsprechen der Formel $C_{14}H_{29}.C:C.CO_2Me$.

Zur Darstellung von **Tetradecylpropiolamid**, $C_{14}H_{29}.C:C.CO.NH_2$, wurde das vorsichtig hergestellte Reactionsgemisch aus äquivalenten Mengen Tetradecylpropiolsäure und Phosphorpentachlorid in concentrirte Ammoniaklösung getropft, die in einer Kältemischung stand. Der weisse, flockige Niederschlag wurde in der Kälte abfiltrirt, und aus wenig absolutem Alkohol in feinen, flachen Krystallblättchen vom Schmp. 76—77° erhalten, deren Zusammensetzung der obigen

Formel entsprach. Die gleichfalls analysirte Benzoylverbindung $C_{14}H_{29}.C:C.CO.NH.COC_6H_5$ schmolz bei 114—115°. — Das für die Darstellung des Amids benutzte rohe Chlorid lässt sich im luftverdünnten Raume vom Phosphoroxychlorid befreien und vermittelst Aluminiumchlorid mit Benzol combiniren. Das so erhaltene, unrein sehr unbeständige Keton, $C_{14}H_{29}.C:C.CO.C_6H_5$, liess sich im Vacuum der Quecksilberpumpe durch Destillation reinigen. Dieses Keton, das Tetradecylbenzoylacetylen, ging bei einer Steighöhe der Dämpfe von 40 mm und gelbgrünem Kathodenlichte constant bei 145° (uncorr.) über und erstarrte in der Vorlage rasch zu einer gelblich-weissen, wachsartigen Masse von der obigen Zusammensetzung.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.

605. H. v. Pechmann und Emil Burkard: Zur Stereoisomerie der beiden Crotonsäuren und über 4-Methylpyrazol-5-carbonsäure[1]).

(Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.)

(Eingegangen am 4. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Ruff.)

Lässt man Diazomethan auf Maleïnsäureester einwirken, so entsteht der nämliche Pyrazolin-4.5-dicarbonsäureester, welcher von H. v. Pechmann[2]) früher aus Fumarsäureester erhalten worden ist[3]). Dieses Resultat harmonirt mit der Beobachtung E. Buchner's[4]), dass Maleïnsäure- und Fumarsäure-Ester durch Addition von Diazoessigester identische Pyrazolintricarbonsäureester liefern. Es folgt daraus auf's Neue die Structuridentität von Maleïn- und Fumar-Säure, und nebenbei ergiebt sich, dass die sterischen Verschiedenheiten der beiden Säuren in den Additionsproducten mit Diazomethan nicht erhalten bleiben.

Die Isomerie der beiden Crotonsäuren ist nach J. Wislicenus bekanntlich ebenfalls sterischer Art, und seit der Entdeckung

[1]) 18. Mittheilung über Diazomethan. [2]) Diese Berichte 27, 1890.

[3]) 6 g Maleïnsäuremethylester lieferten ebenso glatt wie Fumarsäureester durch Addition von Diazomethan 6 g reinen Pyrazolin-4.5-dicarbonsäuremethylester vom Schmp. 97° und allen verlangten Eigenschaften.

$C_7H_{10}O_4N_2$. Ber. C 45.2, H 5.4, N 15.1.
Gef. » 45.1, » 5.6, » 15.1.

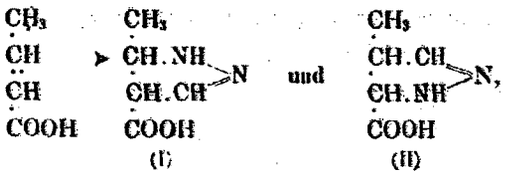
[4]) Ann. d. Chem. 273, 245: 284, 219.

der Vinylessigsäure durch denselben Forscher[1]) müssen die letzten Zweifel an der Berechtigung dieser Anschauung schwinden.

Mit einer Versuchsreihe über das Verhalten des Diazomethans gegen die Aethylenbindung beschäftigt, liessen wir Diazomethan auch auf die beiden Crotonsäuren einwirken. Das Resultat war ein ähnliches wie bei Malein- und Fumar-Säure. Jene beiden Säuren gaben Ester von Methylpyrazolincarbonsäuren, welche, da sie weder krystallisirten, noch unzersetzt flüchtig waren, leider nicht unmittelbar verglichen werden konnten. Durch Oxydation lieferten beide Verbindungen die Ester der nämlichen Methylpyrazolcarbonsäure, woraus ihre Structuridentität und weiter auch die Structuridentität der zwei Crotonsäuren folgt.

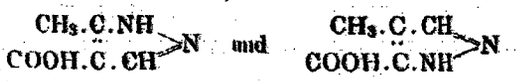
Die Constitution der Methylpyrazolcarbonsäure aus den beiden Crotonsäuren.

Die Crotonsäureester können durch Anlagerung von Diazomethan die Ester zweier stellungsisomerer Methylpyrazolincarbonsäuren liefern:



(I) und (II),

nachdem das Kohlenstoffatom des Diazomethans an das dem Carboxyl oder dem Methyl der Crotonsäure benachbarte Kohlenstoffatom tritt. Durch Oxydation würden daraus die Ester folgender zwei Methylpyrazolcarbonsäuren entstehen:



(III) und (IV).

Zunächst hat sich gezeigt, dass nur ein einziger Methylpyrazolcarbonsäureester gebildet wird, woraus hervorgeht, dass die Anlagerung nur in einerlei Weise stattfindet. Durch Abbau wurde ein Methylpyrazol erhalten, welches sich als verschieden von dem genauer



(V) (VI),

bekannten 3(5)-Methylpyrazol (V) erwies und daher nur 4-Methylpyrazol (VI) sein konnte. Daraus folgt, dass die Methylpyrazolincarbonsäure aus den Crotonsäuren und Diazomethan, und die

[1]) Diese Berichte 32, 2047. Vergl. Fichter und Krafft, diese Berichte 32, 2709.

Methylpyrazolcarbonsäure daraus die Methylgruppe ebenfalls in der 4-Stellung und die Carboxylgruppe in der 5-Stellung im Sinne der Formeln II und IV enthalten.

Experimentelles.

1-Methylpyrazol-3(5)-carbonsäuremethylester.

Durch Einwirkung von 1 Mol.-Gew. Diazomethan auf die Methylester der beiden Crotonsäuren oder durch Einwirkung von 3 Mol.-Gew. Diazomethan auf diese Säuren selbst wurde ein farbloser Syrup erhalten, welcher die 4-Methylpyrazolin-3(5)-carbonsäuremethylester enthalten musste, weil er durch Oxydation glatt in obige Verbindung überging. Die Oxydation wurde nach dem Vorgang E. Buchner's[1]) durch Brom bewerkstelligt.

Zur Darstellung der Verbindung geht man natürlich von dem leicht zugänglichen Crotonsäuremethylester aus. Davon werden je 10 g in die berechnete Menge ätherischer Diazomethanlösung (aus 25 ccm Nitrosomethylurethan) eingetragen. Nach 3 Stunden wird in die auf Eiswassertemperatur abgekühlte Lösung die äquimolekulare Menge Brom (16 g) eingetropft. Das Oxydationsproduct fällt, zum Theil in Verbindung mit Bromwasserstoff, als farbloser Niederschlag aus, und wird auf Thon gestrichen, mit Sodalösung digerirt und aus wenig verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Ausbeute 10—12 g.

Weisses Krystallpulver, Schmp. 170—171°. Löslich in den meisten warmen Lösungsmitteln. Löslich in verdünnten Alkalien und in anorganischen Säuren, nicht in Essigsäure.

Die 1. Analyse wurde mit einem aus Crotonsäure, die 2. Analyse mit einem aus Isocrotonsäure hergestellten Präparat ausgeführt.

$C_5H_8O_2N_2$. Ber. C 51.4, H 5.7, N 20.0.
Gef. » 50.9, 51.4, » 5.9, 5.7, » 19.9, 19.7.

Besonderer Nachweis der Identität der Additionsproducte aus Crotonsäure und Isocrotonsäure.

Der Versuch wurde so angestellt, dass sowohl die Möglichkeit einer Umlagerung der Isocrotonsäure bei der Esterificirung als der Einfluss der Verunreinigung der Isocrotonsäure durch Crotonsäure eliminirt wurde.

Aetherische Diazomethanlösung aus 50 ccm Nitrosomethylurethan wurde in zwei gleiche Theile getheilt. Beide Theile wurden mit einander durch Eis abgekühlt und bei 0—3° gleichzeitig und im gleichen Tempo mit der Lösung von je 5 g Crotonsäure und Isocrotonsäure versetzt.

[1]) Ann. d. Chem. 273, 228.

Nach einigen Stunden wurden beide Reactionsproducte unter gleichen Bedingungen mit einer Lösung von je 8 g Brom in je 8 g Aether oxydirt. Aus beiden Portionen wurden je 7.5 g (Theorie 8.1 g) 4-Methyl-3.5-pyrazolcarbonsäureester gewonnen.

Aethylester.

11 g Crotonsäureäthylester wurden in Diazomethan aus 20 ccm Nitrosomethylurethan eingetragen und über Nacht sich selbst überlassen. Dann wurden bei ca. 5° 16 g Brom hinzugetropft und das ausfallende Hydrobromid mit Soda zerlegt. Die Verbindung krystallisirt aus verdünntem Alkohol eben so leicht wie der Methylester. Leicht löslich in Alkohol. Schmp. 156—158°.

4-Methylpyrazol-3(5)-carbonsäure.

Aus den vorstehenden Estern durch einstündiges Kochen mit concentrirter Salzsäure gewonnen; der Aethylester wird etwas langsamer verseift. Die Operation ist beendet, wenn bei einer Probe der auf Zusatz von Sodalösung entstehende Niederschlag sich in überschüssiger Soda klar löst. Dann wird die Flüssigkeit auf dem Wasserbad bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft, der Rückstand in wenig Wasser aufgenommen und mit Sodalösung gefällt, bis Methylorangepapier sich eben nicht mehr roth färbt. Die als weisser Niederschlag ausfallende Säure wird aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Glänzende, zu Drusen vereinigte, kleine Prismen. Schmilzt bei 218—220°, ohne sofort Gas zu entwickeln.

In kleinen Portionen unzersetzt flüchtig. Löslich in Soda; daraus durch vorsichtigen Zusatz von anorganischen Säuren fällbar, jedoch nicht durch Essigsäure. Löslich in verdünnten, anorganischen Säuren.

$C_5H_6O_2N_2$. Ber. C 47.6, H 4.8, N 22.2.
Gef. » 47.7, » 4.3, » 22.2.

4-Methylpyrazol.

Ueber diese Verbindung liegt in der Literatur nur eine Notiz in den Tabellen der Pyrazolderivate von G. Cohn vor, wonach sie ein bei 210° siedendes Oel bildet.

5 g Säure wurden mit der 3—4-fachen Menge Natronkalk verrieben und in kleinen Portionen aus Retörtchen, welche aus Reagensgläsern verfertigt waren, destillirt. Ausser etwas Wasser gingen 2 ccm eines Oeles über, das durch Pottasche ausgesalzen wurde. In Aether aufgenommen und getrocknet, siedete es unter 730 mm Druck bei 204—205°.

$C_4H_6N_2$. Ber. N 34.1. Gef. N 34.0.

Das Methylpyrazol, von welchem gegen 1 g erhalten worden war, unterschied sich vom 3(5)-Methylpyrazol sogleich durch seinen mehr

alkaloïdartigen Geruch und geringere Löslichkeit in Wasser. L. Knorr[1]) empfiehlt zur Identificirung des 3-Methylpyrazols u. A. das Doppelsalz mit Silbernitrat und das Nitroderivat.

Die wässrige Lösung des vorliegenden Methylpyrazols gab auf Zusatz von Silbernitratlösung einen weissen Niederschlag, welcher aus heissem Wasser in glänzenden, spröden Nadeln krystallisirte vom Schmp. 142°. Das Silberdoppelsalz des 3-Methylpyrazols krystallisirt in glänzenden, verfilzten Lamellen, die bei 121° schmelzen.

Als das neue Methylpyrazol nach der Vorschrift von L. Knorr für 3(5)-Methylpyrazol nitrirt wurde, entstand nicht das charakteristische Nitroproduct vom Schmp. 134°, sondern ein gelbliches, stark riechendes Oel.

Daraus folgt die Verschiedenheit des Methylpyrazols aus Crotonsäure und Diazomethan vom 3(5)-Methylpyrazol und weiter die 4-Stellung der Methylgruppe.

Das 4-Methylpyrazol gab mit alkoholischer Pikrinsäure einen gelben Niederschlag, der aus heissem Wasser in gelben Nadeln krystallisirte, die bei 142° — wie das Pikrat des 3(5)-Methylpyrazols — schmolzen.

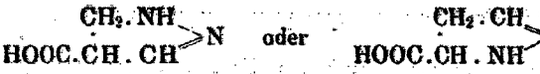
Der oben beschriebene Aethylester und das 4-Methylpyrazol sind von dem Privatassistenten des Einen von uns, Hrn. E. v. Krafft, dargestellt worden.

606. H. v. Pechmann und E. Burkard: Ueber Pyrazolderivate aus Diazomethan und Olefinmonocarbonsäuren[2]).

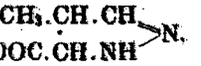
(Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.)

(Eingegangen am 6. December.)

Durch Addition von Diazomethan an Olefinmonocarbonsäuren können nach der Art und Weise, in welcher die Anlagerung stattfindet, je zwei verschiedene Pyrazolinderivate entstehen. So kann z. B. Acrylsäure, je nachdem der Diazomethan-Kohlenstoff an das α- oder β-Kohlenstoffatom tritt, 4- oder 5-Pyrazolincarbonsäure,



liefern. In der vorstehenden 18. Mittheilung über Diazomethan ist gezeigt worden, dass aus Crotonsäure und Diazomethan nur ein einziges Product



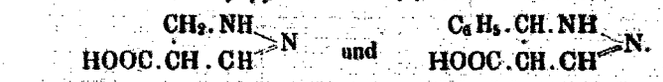
[1]) Ann. d. Chem. **279**, 227, 229.

[2]) 19. Mittheilung über Diazomethan.

entsteht, in welchem der vom Diazomethan stammende Kohlenstoff mit dem β-Kohlenstoffatom der Säure verbunden ist.

Die Untersuchung der Acrylsäure und Zimmtsäure hat bezüglich der daraus entstehenden Pyrazolinderivate zu einem ganz ähnlichen Resultat geführt, indem auch diese Säuren nur je ein einziges Additionsproduct liefern.

Aus Acrylsäure entsteht Pyrazolin-3(5)-carbonsäure, aus Zimmtsäure 4-Phenylpyrazolin-3(5)-carbonsäure,



Daraus folgt, dass das Kohlenstoffatom des Diazomethans sich wie bei den Crotonsäuren mit dem β-Kohlenstoffatom der ungesättigten Säure verbunden hat.

Die von E. Buchner ausgeführten Additionen von Diazoessigester an Acrylsäure[1]) und Zimmtsäure[2]) verlaufen nach derselben Regel.

3(5)-Pyrazolcarbonsäure aus Acrylsäure.

Je 4 g Acrylsäuremethylester wurden in die abgekühlte ätherische Diazolösung aus je 10 ccm Nitrosomethylurethan gegossen. Nach einer Stunde ist die Reaction beendigt. Da das Product keine besondere Neigung zum Krystallisiren zeigte, wurde bei niedriger Temperatur durch Zutropfenlassen von je 8 g Brom oxydirt. Der Niederschlag wurde ohne Weiteres durch Kochen mit concentrirter Salzsäure verseift, und schliesslich aus Wasser, oder besser verdünnter Salzsäure, umkrystallisirt. Ausbeute gut.

Sternförmig gruppirte Prismen, die bei 211—213° schmelzen und sich bald darauf zersetzen.

$C_4H_4O_2N_2$. Ber. C 42.9, H 3.5, N 25.0.
Gef. » 42.6, » 3.9, » 25.1.

Die Constitution der Säure folgt aus ihrer Identität mit der von E. Buchner und Papendieck[3]), später von L. Knorr und Macdonald[4]) beschriebenen 3(5)-Pyrazolcarbonsäure.

4-Phenylpyrazolin-5-carbonsäuremethylester aus Zimmtsäure.

Je 8 g feingepulverter Zimmtsäuremethylester wurden in die aus 20 ccm Nitrosomethylurethan bereitete Diazolösung eingetragen. Die Reaction verläuft prompt, und das Reactionsproduct ist nach einigen Stunden auskrystallisirt. Ausbeute fast quantitativ.

[1]) Ann. d. Chem. 273, 233.
[2]) E. Buchner u. Dessauer, diese Berichte 26, 259; vergl. L. Knorr, diese Berichte 28, 688.
[3]) Ann. d. Chem. 273, 237. [4]) Ann. d. Chem. 279, 231.

Farblose Prismen aus heissem Alkohol, Aceton oder Benzol. Fast unlöslich in Wasser. Schmp. 128°.

$C_{11}H_{12}O_2N_2$. Ber. C 64.7, H 5.9, N 13.7.
Gef. » 64.5, » 6.0, » 13.7.

1-Phenylpyrazol-5-carbonsäuremethylester.

6 g der vorstehenden Verbindung wurden in Chloroformlösung mit 4.8 g Brom versetzt. Der nach dem freiwilligen Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibende Rückstand wurde mit Sodalösung gewaschen und aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Ausbeute 5 g.

Kleine Prismen, schwer löslich in Alkohol, Aceton, noch schwerer in Chloroform. Schmp. 188—190°.

$C_{11}H_{10}O_2N_2$. Ber. C 65.3, H 4.9, N 13.8.
Gef. » 65.3, » 5.1, » 14.3.

4-Phenylpyrazol-3(5)-carbonsäure.

Entsteht aus vorstehendem Ester bei kurzem Erwärmen mit alkoholischer Natronlauge und Ausfällen mit verdünnter Schwefelsäure. Schwer löslich in Alkohol und Aceton, leichter in Gegenwart von etwas Wasser. Schwer löslich in heissem Wasser, unlöslich in Chloroform.

Krystallisirte aus verdünnter Salzsäure in feinen Blättchen, die bei 251—253° unter Zersetzung schmolzen.

$C_{10}H_8O_2N_2$. Ber. C 63.8, H 4.3, N 14.9.
Gef. » 63.5, » 4.3, » 14.9.

Die Constitution der drei beschriebenen Verbindungen folgt aus der Identität der zuletzt genannten Säure mit der von L. Knorr[1] beschriebenen 4-Phenylpyrazol-3(5)-carbonsäure.

Wie diese, zerfällt sie bei ihrem Schmelzpunkt in Kohlendioxyd und 4-Phenylpyrazol[2] vom Schmp. 228°.

[1] Diese Berichte 28, 700.

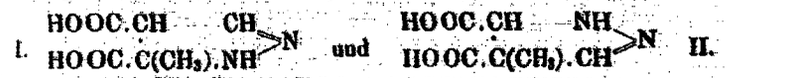
[2] Buchner u. Dessauer, diese Berichte 26, 260. Vergl. Sjollema, Ann. d. Chem. 279, 254.

607. H. v. Pechmann und E. Burkard: Ueber die Anlagerung von Diazomethan an Citraconsäure und Mesaconsäure[1]).

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 1. December.)

Wie Maleïnsäure und Fumarsäure, so liefern auch Citraconsäure und Mesaconsäure mit Diazomethan structuridentische Additionsproducte. Bei dem unsymmetrischen Bau dieser Säuren ist die Entstehung zweier verschiedener Pyrazolinderivate möglich:



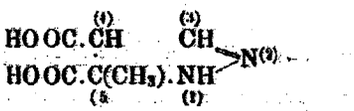
I. und II.

Es hat sich gezeigt, dass, wie bisher in allen ähnlichen Fällen beobachtet wurde, nur ein einziges Product entsteht. Da dieses zu 3(5)-Methylpyrazol,

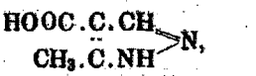


abgebaut werden konnte, so muss das Additionsproduct nach der Formel I zusammengesetzt sein.

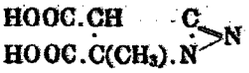
Nicht ohne Interesse war die Frage, wie sich die 5-Methylpyrazolin-4.5-dicarbonsäure,



bei der Oxydation verhalten würde? Offenbar kann, da das Ringkohlenstoffatom 5 tertiär ist, ohne Weiteres die Bildung eines normalen Pyrazolringes nicht stattfinden. Dies wäre nur möglich, wenn — von einer Wanderung der Methylgruppe abgesehen — gleichzeitig die an 5 haftende Carboxylgruppe abgespalten würde, was zu 5-Methylpyrazol-4-carbonsäure,



führen müsste. Durch alleinige Aboxydation von zwei Wasserstoffatomen — 1 und 3 oder 1 und 4 — würde dagegen ein »Iso«-pyrazolderivat, z. B.



entstehen müssen.

[1]) 20. Mittheilung über Diazomethan.

Der Versuch hat gezeigt, dass der erstere Fall eintritt und das Anlagerungsproduct durch Oxydation in eine Monocarbonsäure verwandelt wird, welche 3(5)-Methylpyrazol-4-carbonsäure sein muss, weil sie unter Kohlendioxydverlust 3(5)-Methylpyrazol liefert.

Man kann daraus den Schluss ziehen, dass eine besondere Neigung zur Bildung von freien Fünfringen mit Diagonalbindung nicht vorhanden ist.

3(5)-Methylpyrazol-4-carbonsäure.

Diese Verbindung kann unter den nämlichen Bedingungen sowohl aus Citraconsäure als aus Mesaconsäure dargestellt werden.

Eine ätherische Lösung von 9.3 g Citraconsäureester wurde in eine Diazolösung aus 10 ccm Nitrosomethylurethan gegossen. Da das Reactionsproduct keine Neigung zum Krystallisiren zeigte, wurde die ätherische Lösung sogleich mit 8 g Brom oxydirt und nach Entfernung des Lösungsmittels mit kochender, concentrirter Salzsäure verseift. Nach dem Einengen auf dem Wasserbad hinterblieben Krystalle, welche aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurden.

Weisse, sternförmig gruppirte Prismen, Schmp. 228° unter Zersetzung.

$C_5H_6O_2N_2$. Ber. C 47.6, H 4.8, N 22.1.
Gef. » 47.5, » 5.2, » 22.3.

Bei langsamer Destillation zerfällt die Säure in Kohlendioxyd und 3(5)-Methylpyrazol, welches, soweit ermittelt werden konnte, die von L. Knorr[1]) für diese Verbindung angegebenen Eigenschaften besass und namentlich durch das charakteristische Nitroderivat vom Schmp. 134° identificirt wurde.

608. C. Haeussermann und Alb. Sigel: Zur Kenntniss der Ueberchlorsäure.

(Eingegangen am 15. December.)

Vor einer Reihe von Jahren hat G. Fraude in diesen Berichten[2]) eine Abhandlung unter dem Titel: Ueberchlorsäure, ein neues Reagens auf Alkaloïde, veröffentlicht, in welcher er u. a. mittheilt, dass das in der Rinde von Quebracho Colorado enthaltene Aspidospermin

[1]) Ann. d. Chem. 279, 229.
[2]) Diese Berichte 12 (1879), 1558.

von heisser Ueberchlorsäurelösung angegriffen wird und dabei in einen rothen, in der sauren Flüssigkeit löslichen Farbstoff übergeht.

Ebenso soll die Ueberchlorsäure beim Erhitzen mit Strychnosalkaloïden eine gelbe bis rothe Färbung annehmen, und die diesbezüglichen Angaben sind u. a. auch in Beilstein's Handbuch der organischen Chemie übergegangen. Da sich die Entstehung gefärbter Producte aus dem Aspidospermin etc. unter den angegebenen Bedingungen nur durch einen Oxydationsvorgang erklären lässt, die Ueberchlorsäure aber, wie bekannt, durch Reductionsmittel nicht verändert wird, falls sie sich in wässriger Lösung befindet, so drängte sich uns die Vermuthung auf, dass die Ursache der Färbung in einem Gehalt der käuflichen Säure an freiem Chlor oder niedrigeren Chlorsauerstoffverbindungen zu suchen sei. In der That ergab der Versuch, dass eine Ueberchlorsäurelösung, welche wir durch Zersetzen von Silberperchlorat mit Schwefelwasserstoff herstellten, andauernd mit Aspidospermin erhitzt werden kann, ohne dass sich eine Farbenerscheinung bemerkbar macht, und auch die Strychnosbasen verhielten sich unter dieser Voraussetzung völlig indifferent.

Es erwies sich sogar nicht einmal nothwendig, die rohe Ueberchlorsäure in das Silbersalz überzuführen und sie aus diesem wieder abzuscheiden, um sie völlig rein zu erhalten; die blosse Behandlung der Säure mit Schwefelwasserstoff genügt, um die in derselben stets vorhandenen Spuren von oxydirend wirkenden Körpern zu zerstören und dadurch der Farbstoffbildung vorzubeugen.

Dagegen tritt stets Rothfärbung ein, wenn man die Lösung des Aspidospermins in reiner Ueberchlorsäure in der Wärme mit einigen Tropfen Chlorwasser oder mit anderen Oxydationsmitteln, wie Persulfaten etc., versetzt.

Angesichts dieser Thatsachen wird man die Ueberchlorsäure nicht mehr als brauchbares Reagens auf Alkaloïde im Sinne Fraude's gelten lassen können, wenngleich nicht bestritten werden soll, dass das Handelspräparat beim Erhitzen mit Aspidospermin stets eine intensive Rothfärbung annimmt.

Stuttgart, Technische Hochschule.

609. Eugen Bamberger: Ueber den Mechanismus der Umlagerung von Arylhydroxylaminen in Amidophenole. (I.)

(Eingegangen am 26. November.)

β-Phenylhydroxylamin wandelt sich unter der Einwirkung von Schwefelsäure in Paraamidophenol um[1]). Seit der Auffindung dieses *Isomerisationsprocesses* war ich bemüht, denselben in die einzelnen Phasen zu zergliedern und damit einen Einblick in seinen Mechanismus zu gewinnen — eine um so reizvollere Aufgabe, als es meines Wissens bisher in keinem Fall gelungen ist, die Zwischenetappen derartiger »intramolekularer Atomwanderungen« kennen zu lernen. Auch beim Studium der Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenylhydroxylamin und eine Reihe homologer und analoger Basen sind dahin abzielende Versuche zunächst erfolglos geblieben; erst die Heranziehung einer bestimmten Klasse von Arylhydroxylaminen (der paraalkylirten) hat — und zwar auf inductivem Wege — die gewünschte Aufklärung gebracht. Das Sammeln des nöthigen Thatsachenmaterials, welches theilweise auch dem verwandten Gebiete der Diazoimide[2]) entnommen wurde, nahm unerwartet viel Zeit und Mühe in Anspruch.

Die nachstehenden Zeilen enthalten die allgemeinen Ergebnisse der auf die Titelfrage bezüglichen Studien; die Beschreibung der einzelnen Experimentalarbeiten, aus welchen diese Ergebnisse abgeleitet sind, ist in den zwei folgenden und in einer Reihe später zu veröffentlichender Abhandlungen zu finden.

Kapitel A.

Verhalten der Arylhydroxylamine gegen Schwefelsäure[3]).

Die Reaction nimmt je nach der Natur der dazu verwendeten Hydroxylaminbase und je nach der Versuchsanordnung einen verschiedenartigen Verlauf; ich theile zunächst das (innerhalb der letzten sechs Jahre gesammelte und bisher bis auf wenige Ausnahmen noch nicht veröffentlichte) Beobachtungsmaterial mit. Die als »Beispiele

---

[1]) Bamberger, diese Berichte 27, 1349; Wohl, diese Berichte 27, 1434; Bamberger, diese Berichte 27, 1552.

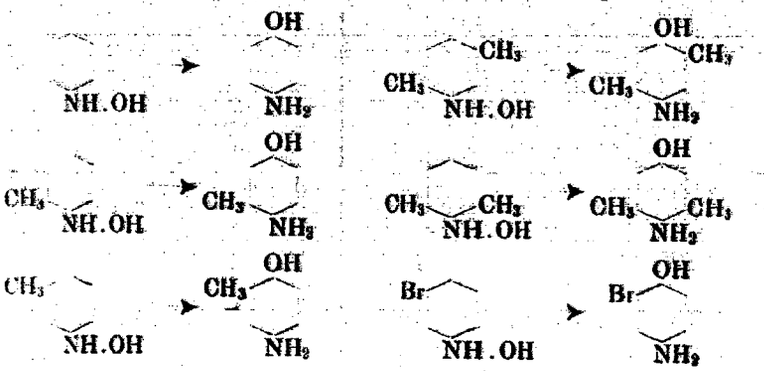
[2]) Ueber diese Untersuchungen, welche mit denen über Arylhydroxylamine Hand in Hand gingen, wird später berichtet werden.

[3]) Bei der folgenden Aufzählung ist von den meist zahlreich neben einander auftretenden Reactionsproducten jedesmal nur dasjenige — wenn auch in kleiner Menge erzeugte — namhaft gemacht, welches für die betreffende Texterörterung gerade in Betracht kommt. Beispielsweise entstehen die unter II aufgeführten halogenirten Orthoamidophenole nur in winzigem Betrag, während die (im Text garnicht erwähnten) Hauptproducte der Reaction dihalogenirte Azoxybenzole sind. Vergl. die Dissertation von Stiegelmann (1896) und Dewas (1899).

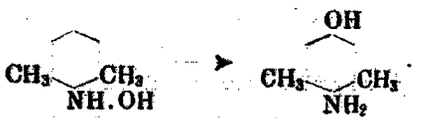
angeführten Reactionen sind zum Theil in Gemeinschaft mit meinen Schülern studirt worden, deren specielle Betheiligung aus den folgenden Einzelpublicationen ersichtlich sein wird.

I.

p-Arylhydroxylamine, deren paraständiges Wasserstoffatom nicht substituirt ist, verwandeln sich unter der Einwirkung von Schwefelsäure oder von Alaunlösung in Paraamidophenole. Beispiele:

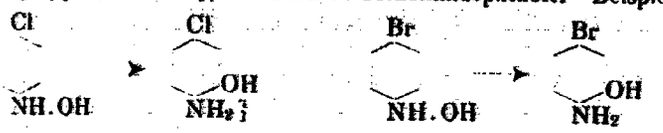


Die Umlagerung kann unter Umständen auch in neutraler Lösung (durch destillirtes Wasser) bewirkt werden. Beispiel:



II.

Befindet sich ein Halogenatom in Parastellung zur Hydroxylaminogruppe (.NH.OH), so entstehen Orthoamidophenole. Beispiele:



III.

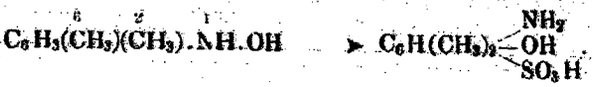
Unter Umständen treten Orthoamidophenole auch bei unbesetzter Parastelle auf, so Orthoamidophenol selbst, wenn Phenylhydroxylamin der Einwirkung alkoholischer Schwefelsäure unterliegt[1]). Hier darf vielleicht daran erinnert werden, dass auch bei der Reaction zwischen Nitrosobenzol und Natron unter anderem Orthoamidophenol erzeugt wird[2]).

[1]) Bamberger und Lagutt, diese Berichte 31, 1500.
[2]) Diese Berichte 33, 1939.

IV.

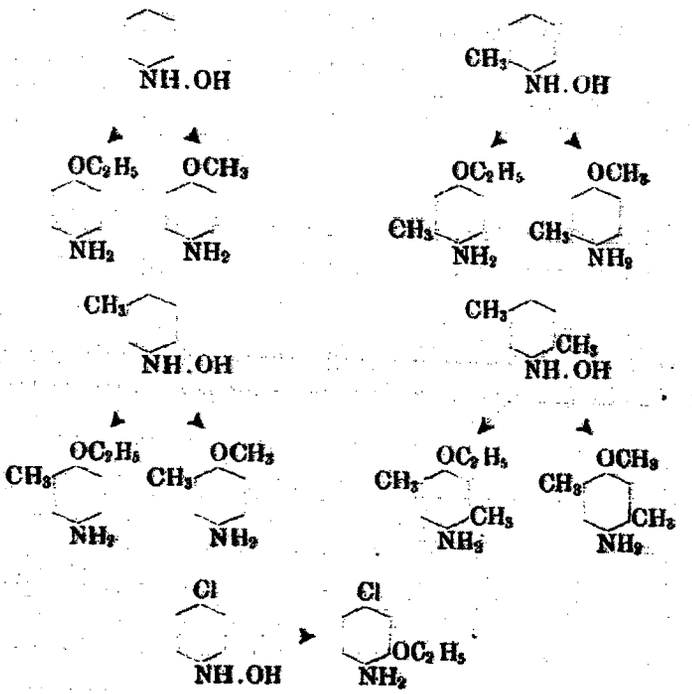
Concentrirte (aber auch stark verdünnte) Schwefelsäure verwandelt manche Arylhydroxylamine in Paraamidophenolsulfosäuren. Beispiele:





V.

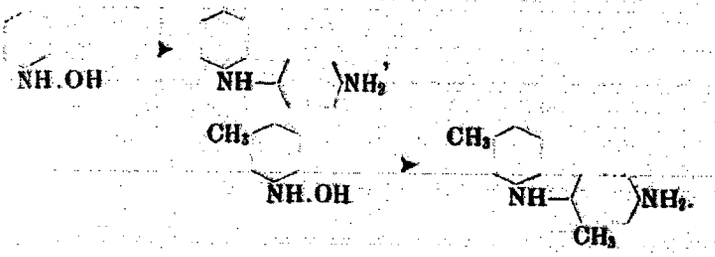
Aethyl- resp. methyl-alkoholische Schwefelsäure bewirkt — die nöthigen Structurbedingungen vorausgesetzt — Bildung von Phenetidinen bezw. Anisidinen[1]) der Para- oder eventl. auch Ortho-Reihe. Beispiele:



[1]) Bamberger und Lagutt, diese Berichte 31, 1500.

VI.

Verdünnte Schwefelsäure oder auch Alaunlösung wandelt gewisse Arylhydroxylamine in Paraamidodiphenylaminbasen um. Beispiele:



VII.

Letztere werden in einzelnen Fällen von den entsprechenden Paraoxydiphenylaminen begleitet. Beispiel:



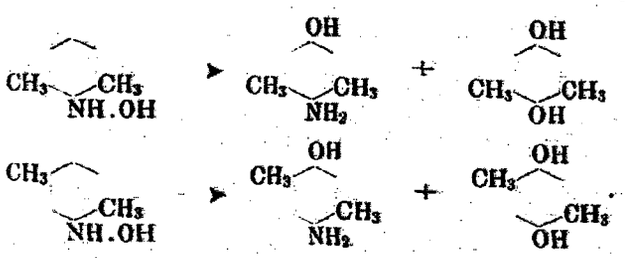
VIII.

Auch Basen der Benzidinreihe vermag Schwefelsäure aus β-Arylhydroxylaminen zu erzeugen. Beispiel:



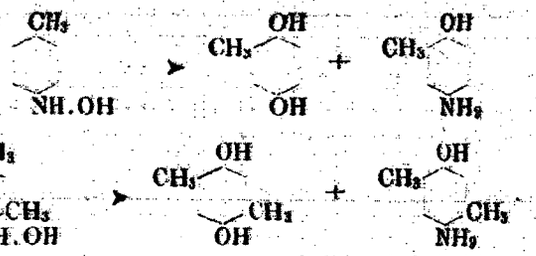
IX.

Bisweilen treten neben den gewöhnlichen Umlagerungsproducten, den Paramidophenolen, die zugehörigen Hydrochinone auf. Beispiele:

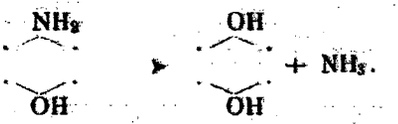


Hydrochinonbildung kann selbst bei Gegenwart einer zum Hydroxylaminradical (.NH.OH) paraständigen Methylgruppe erfolgen; in solchem Fall räumt das Alkyl seinen Platz und begiebt sich an die Stelle des orthoständigen Wasserstoffatoms. Neben den so entstehen-

den Hydrochinonen bilden sich zugleich — in äusserst geringem Betrage — die entsprechenden Paramidophenole. Beispiele:



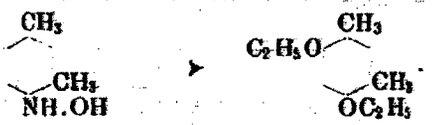
Im ersten dieser beiden Fälle — wahrscheinlich auch im zweiten — geht das Hydrochinon nicht, wie man a priori vermuthen könnte, hydrolytisch aus primär erzeugtem Amidophenol hervor:



Die Unzulässigkeit dieser Annahme wurde beim 1-Methyl-2-Oxy-5-Amidophenol durch einen besonderen Versuch dargethan. Somit ergiebt sich die theoretisch wichtige Thatsache, dass *die unter Ammoniakaustritt erfolgende Bildung von Hydrochinonen aus paramethylirten Arylhydroxylaminen ohne die Zwischenstufe der zugehörigen Paramidophenole erreicht wird oder — besser gesagt — erreicht werden kann.*

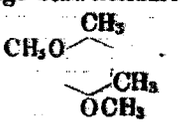
X.

Aethylalkoholische Schwefelsäure verwandelt gewisse (paraalkylirte) Arylhydroxylamine in Homologe des Resorcindiäthyläthers, z. B.:



m-Xylorcindiäthyläther.

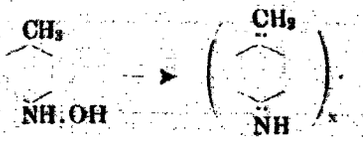
In analoger Weise entsteht durch holzgeistige Schwefelsäure der entsprechende Dimethyläther des *m*-Xylorcins[1]),



[1]) Die Untersuchung der übrigen Reactionsproducte ist noch nicht abgeschlossen (weder in der Aethyl- noch in der Methyl-Reihe).

XI.

Concentrirte Schwefelsäure erzeugt aus paramethylirten Arylhydroxylaminen (polymere) Benzylenimide, bezw. deren Hydrate; zum Beispiel:



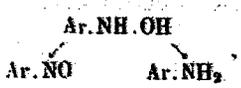
Soweit die Thatsachen, welche für die Frage nach dem Mechanismus der Isomerisation von Arylhydroxylaminen zu Amidophenolen von Wichtigkeit sind, eine Reihe weiterer, bei der Reaction zwischen Schwefelsäure und Hydroxylaminbasen aufgefundener Producte wird in einer späteren Mittheilung (II) aufgeführt werden[1]).

Kapitel B.

Erklärung des Mechanismus der Umlagerung von Arylhydroxylaminen in Amidophenole.

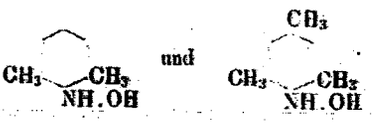
Die unter A aufgezählten Reactionen glaube ich durch nachfolgende Hypothesen (I—V) erklären zu können:

[1]) Andere Facta, welche für die (in dieser und einer später folgenden Mittheilung allein in Frage kommende) Isomerisation der Hydroxylamine nicht von Bedeutung sind, sind im Text fortgelassen. Immerhin sei, um das Thatsachenbild zu vervollständigen, hinzugefügt, dass sämmtliche Arylhydroxylamine durch Schwefelsäure eine correlativ verlaufende Oxydation und Reduction erfahren zu Nitroso-, bezw. Amido-Arylen:



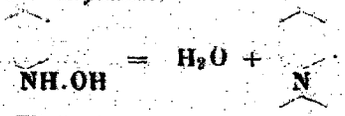
dass sich aber die Nitrosoaryle im Allgemeinen so rasch mit noch unzersetztem Arylhydroxylamin zu Azoxyverbindungen vereinigen, dass thatsächlich letztere an Stelle der Nitrosokohlenwasserstoffe erhalten werden.

Ist der secundäre Process der Azoxyarylbildung durch antireactive Atomgruppen verhindert oder erschwert, so treten die Arylnitrosoverbindungen als solche auf: das ist der Fall bei:

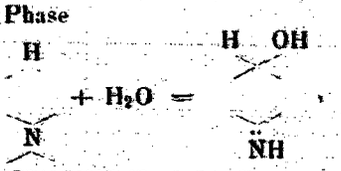


I.

1. Die erste[1]) Phase der Einwirkung von Schwefelsäure auf Arylhydroxylamine besteht im Zerfall der Letzteren in Wasser und den Molekülrest Ar.N< = Arylimid:



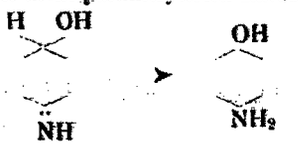
2. Die zweite Phase



ist die Vereinigung des Arylimids mit Wasser zu cyclischen Imidoketonalkoholen, für deren einfachsten Vertreter ich die Bezeichnung »Imidochinol« vorschlage — ein Name, der die Beziehungen zum Imidochinon einerseits und zu den Alkoholen andererseits zum Ausdruck bringen soll.

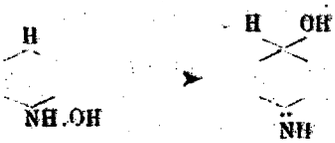
3. Die Imidochinole erfahren unter der Einwirkung von Wasserstoffionen zweierlei Arten von Zustandsänderung:

a) entweder lagern sie sich zu Amidophenolen um (gewöhnlicher Fall, bei nicht paraalkylirten Imidochinolen eintretend):



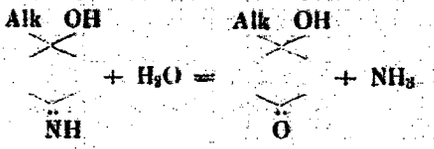
[1]) Beiläufig bemerkt, habe ich die Annahme, dass zunächst ein Molekülrest $(ArN)^{II}$ entsteht, unbeeinflusst von der bekannten Nef'schen Arbeit über Methylen gemacht; ich bin lange vor dem Erscheinen dieser sehr bemerkenswerthen Abhandlung durch Beobachtungen, die an Arylhydroxylaminen gemacht wurden, zu jener Hypothese geführt worden.

Dieselbe ist indess nicht unumgänglich nothwendig: man kann auch, ohne dass dadurch die folgenden Erörterungen wesentlich berührt würden, von der Annahme ausgehen, dass sich die Arylhydroxylamine direct zu Imidochinolen umlagern:



Die Arylimid-Hypothese hat aber (abgesehen davon, dass sie mir persönlich sympathisch ist) den Vorzug, dass sich mit ihrer Hilfe eine Reihe von Hydroxylaminreactionen plausibler darstellen lassen (vergl. die später folgende Mittheilung II: Ueber Umlagerung von Arylhydroxylaminen in Amidophenole).

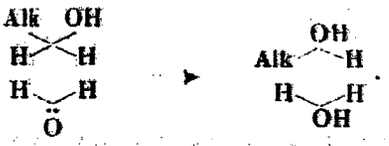
b) oder sie werden — unter bestimmten, gleich zu besprechenden Bedingungen — hydrolytisch in Ammoniak und cyclische Ketonalkohole zerlegt:



Letztere bezeichne ich als »Chinole« und zwar, je nachdem sie die Atomgruppe  bezw.  enthalten, als

secundäre, bezw. tertiäre Chinole.

4. Die nach 3b erzeugten Chinole isomerisiren sich unter der fortgesetzten Einwirkung wässriger Schwefelsäure — sehr langsam in der Kälte, viel rascher in der Wärme — zu Hydrochinonen, gerade wie nach 3a die Imidochinole zu Amidophenolen. Bei den tertiären Chinolen vollzieht sich dieser Process unter gleichzeitiger Translocation des Alkyls in die Orthostellung:



Aus 3. und 4. erklärt sich die Fähigkeit gewisser Hydroxylamine (wir werden sogleich sehen, dass und warum es die paraalkylirten sind) ihren Stickstoffgehalt unter der Einwirkung von Schwefelsäure überraschend leicht in Form von Ammoniak auszuschalten und in Hydrochinone überzugehen. Diese Erscheinung ist nicht mehr befremdend, wenn man berücksichtigt, dass intermediär Imidochinole, d. h. Abkömmlinge des Chinonimids O:  :NH entstehen, deren hydrolytische Spaltbarkeit in Ammoniak und Chinonderivate eine bekannte Erfahrungsthatsache ist.

5. Die unter 3a erörterte Umlagerung der Imidochinole in Amidophenole findet, wenn die ersteren secundäre Alkohole

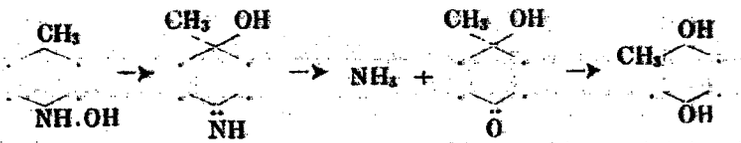


sind, spontan und mit unmessbarer Geschwindigkeit statt. Secundäre

Imidochinole treten daher bei der Isomerisation von Hydroxylaminen des Typus  nur als hypothetische (nicht isolirbare) Zwischenglieder auf.

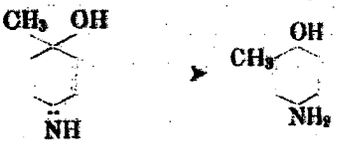
Von den aus paraalkylirten Hydroxylaminbasen hervorgehenden tertiären Imidochinolen,  , dagegen ist in Folge der Haftfestigkeit des Alkyls zu erwarten, dass sie existenzfähige Substanzen sind. Das Gleiche gilt — vielleicht in noch höherem Maasse — für ihre hydrolytisch erzeugten Umwandlungsproducte, die Chinole.

Warum die directe (ohne vorhergehende Amidophenolbildung erfolgende) Metamorphose in Hydrochinone gerade bei paraalkylirten Hydroxylaminen zur Erscheinung kommt, ist wohl verständlich: die in diesem Fall entstehenden tertiären Imidochinole  besitzen — im Gegensatz zu den secundären, spontan in Amidophenole übergehenden — eine gewisse Existenzdauer, daher ist genügend Zeit verfügbar zum hydrolytischen Zerfall in Ammoniak und Chinol und weiterhin zur Umlagerung des Letzteren in Hydrochinon. Alle diese Processe



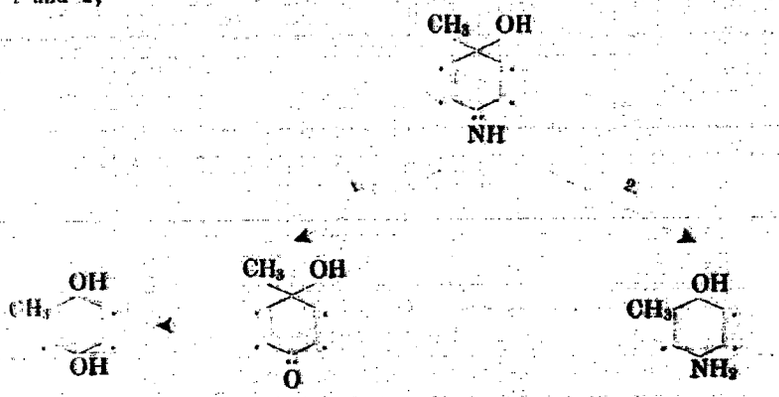
beanspruchen messbare Zeit.

6. Neben der Hydrolyse findet auch bei tertiären Imidochinolen gleichzeitige Isomerisation zu Amidophenolen statt, aber stets nur in äusserst geringem Betrage, da die Geschwindigkeit der Reation

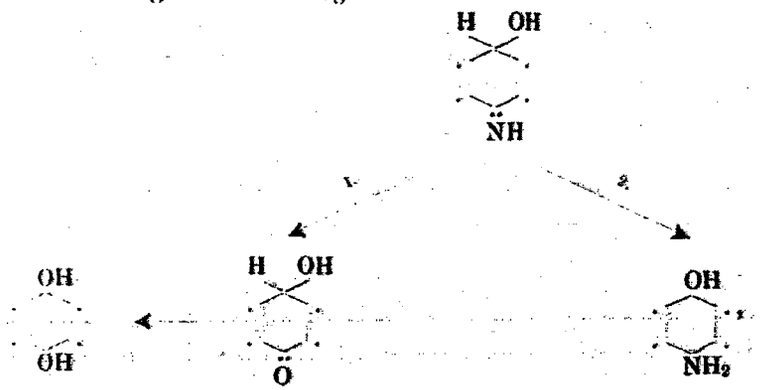


anscheinend sehr klein ist gegenüber der Geschwindigkeit der (mit keiner Alkylwanderung verknüpften) Chinolbildung. Während also bei

tertiären Imidochinolen unter den zwei concurrirenden Reactionen 1 und 2,

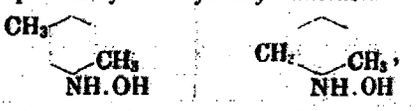


die erste in Folge ihrer überlegenen Geschwindigkeit den fast unbedingten Sieg davonträgt, ist nach obiger Hypothese bei den secundären Imidochinolen das Gegentheil der Fall; hier tritt von den beiden, von vornherein möglichen Umsetzungen:

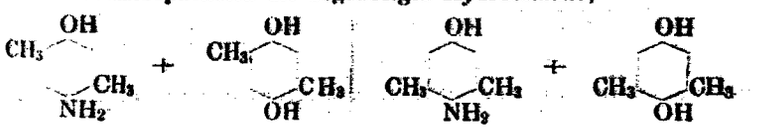


die erstere, wie es scheint, überhaupt nicht ein.

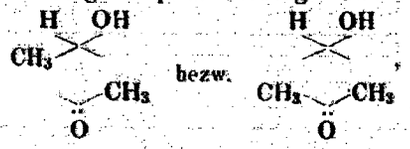
7. Letzterer Behauptung steht anscheinend die Thatsache entgegen, dass auch beim Studium der Einwirkung von Schwefelsäure auf zwei nicht paramethylirte Hydroxylaminbasen



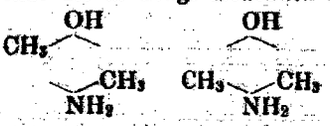
neben Paramidophenolen die zugehörigen Hydrochinone,



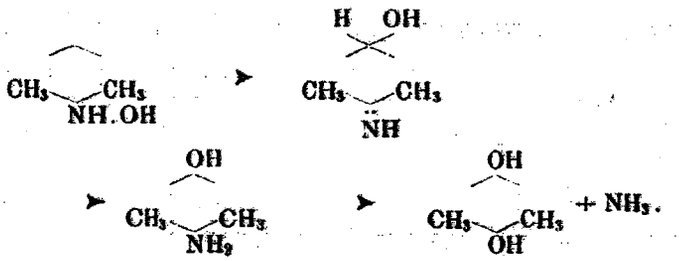
aufgefunden wurden. Es liegt indess kein zwingender Grund vor, diese Hydrochinonbildung auf primär erzeugte Chinole,



zurückzuführen; gerade die in Frage stehenden Paramidophenole,

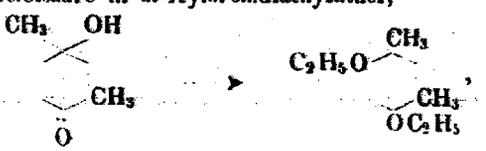


lassen sich — wie besondere Versuche lehrten — verhältnissmässig leicht durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure in Ammoniak und Xylohydrochinone zerlegen. Es ist daher ziemlich wahrscheinlich, dass der Uebergang jener beiden Xylohydroxylamine in die Xylohydrochinone nicht über die Chinole, sondern über die Paramidophenole führt, z. B.



Die Annahme, dass secundäre Imidochinole nicht nur zu Paramidophenolen umgelagert, sondern gleichzeitig auch hydrolytisch in Ammoniak und Chinole zerlegt werden, wird also durch die bisherigen Beobachtungen nicht mit Nothwendigkeit gefordert — womit natürlich die Möglichkeit einer derartigen Hydrolyse nicht in Abrede gestellt werden soll.

8. Nach 4. isomerisiren sich die tertiären Chinole unter der Einwirkung wässriger Schwefelsäure zu Hydrochinonen. Die in dieser Umlagerung sich bethätigende Tendenz zur Rückbildung des »echten« Benzoltypus,  , kommt auch bei der Einwirkung alkoholischer Schwefelsäure zur Geltung, indem Diäthyläther von Resorcinen entstehen. Das Xylochinol z. B. verwandelt sich in Berührung mit Alkohol und Schwefelsäure in *m*-Xylorcindiäthyläther,



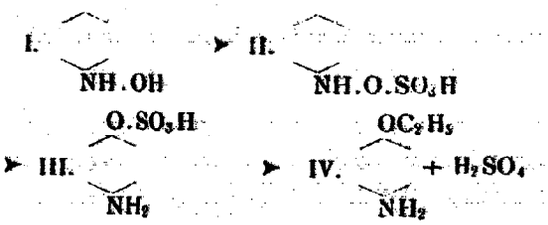
indem in diesem Fall das Hydroxylradical, um die Restitution des Benzoltypus zu ermöglichen, seinen Platz räumt. (Dass mit diesem Ortswechsel gleichzeitige Aetherbildung verknüpft ist, kommt für die vorliegende Frage nicht in Betracht.)

Es ist also sowohl das Alkyl wie das Hydroxyl der Chinole zur intramolekularen Atomwanderung befähigt. So erklärt[1]) sich die eigenartige Thatsache, dass sich paraalkylirte Hydroxylaminbasen durch (wässrige oder alkoholische) Schwefelsäure in Aether sowohl von Hydrochinonen wie von Resorcinen umwandeln lassen.

II.

Die in Abschnitt I entwickelte Hypothese der Arylimide, Imidochinole und Chinole ist geeignet, auch über eine weitere, unter V in Capitel A besprochene, eigenthümliche Reaction einiges Licht zu verbreiten; dort ist berichtet, dass Arylhydroxylamine unter der Einwirkung von äthyl- oder methyl-alkoholischer Schwefelsäure in Phenetidine, bezw. Anisidine übergehen.

Die nächstliegende Erklärung dieses gleichzeitigen Alkylirungs- und Isomerisations-Processes, dahin gehend, dass primär Amidophenole entstehen und diese nachträglich durch die alkoholische Säure ätherificirt werden, ist auf Grund einiger, diese Hypothese controllirender, aber negativ ausgefallener Versuche zu verwerfen. Aus gleicher Ursache muss eine andere, in der Formelreihe



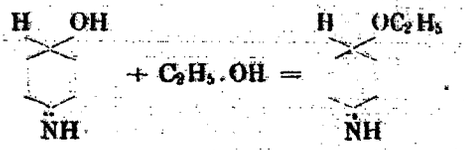
wiedergegebene Annahme zurückgewiesen werden, der zu Folge *p*-Amidophenylschwefelsäure (III) — aus zunächst erzeugter Phenylhydroxylaminschwefelsäure (II) hervorgegangen — alkoholytisch in Schwefelsäure und Phenetidin zerlegt wird. Wäre dem so, dann sollte wohl auch Phenylschwefelsäure unter analogen Versuchsbedingungen in Phenetol, $C_6H_5.O.C_2H_5$, und Schwefelsäure spaltbar sein; nach Versuchen von Hrn. Jacob Grob ist dies aber nicht der Fall: man erhält aus Phenylschwefelsäure auch bei der Hydrolyse mit alkoholischer Säure lediglich Phenol, nicht dessen Aethyläther.

[1]) Ueber eine (eventuelle) unerhebliche Modification dieser Erklärung siehe später bei C, γ (Fussnote).

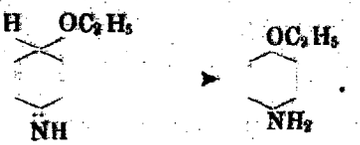
Eine befriedigende Erklärungsweise [1]) für den Uebergang der Arylhydroxylamine in Phenetidine ergiebt sich wieder aus den obigen Hypothesen B, I, 1 und 2:

Erste und zweite Phase: Umlagerung über das Arylimid zum Imidochinol.

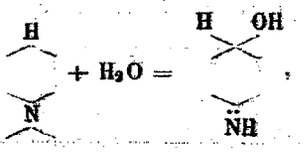
Dritte Phase: Veresterung des Letzteren durch die alkoholische Schwefelsäure:



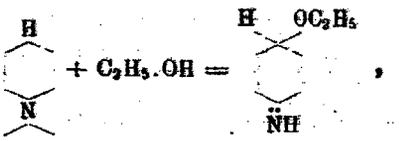
Vierte Phase: Isomerisation des Imidochinoläthers zum Phenetidin:



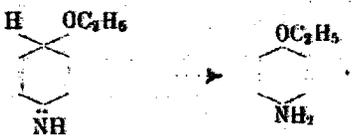
[1]) Man kann übrigens eben so gut annehmen, dass die Phenetidine nicht aus der zweiten Phase, den Imidochinolen, sondern aus der ersten Phase, den Arylimiden, entstehen. Gerade so, wie diese unter der Einwirkung wässeriger Schwefelsäure die Elemente des Wassers aufnehmen unter Bildung von Imidochinolen



so könnten sie sich in Berührung mit alkoholischer Schwefelsäure mit den Bestandtheilen der Alkohole zu Imidochinoläthern vereinigen,



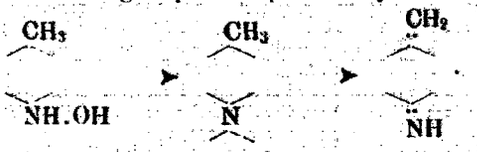
welche sich dann in Phenetidine umlagern:



Zwischen dieser und der im Text gegebenen Hypothese lässt sich vorerst keine Entscheidung treffen.

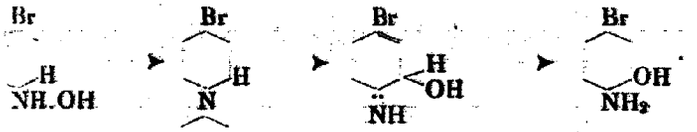
III.

Die unter A, XI besprochene Thatsache, dass paramethylirte Hydroxylaminbasen durch concentrirte Schwefelsäure in (polymere) Benzylenimide bezw. deren Hydrate verwandelt werden, lässt sich wohl am einfachsten auf eine intramolekulare Atomwanderung innerhalb des zunächst erzeugten paramethylirten Arylimids zurückführen:

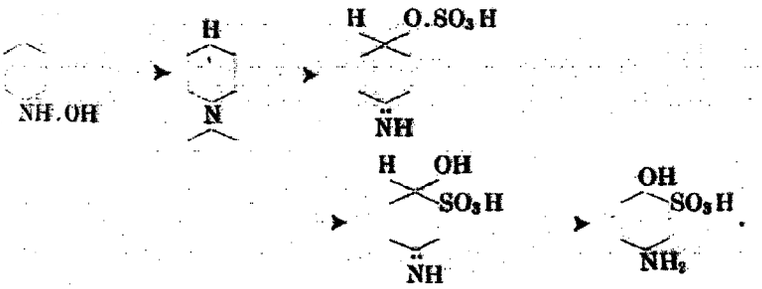


IV.

Auf die unter A II und III behandelte Isomerisation der Arylhydroxylamine zu Orthoamidophenolen ist natürlich dasselbe Erklärungsprincip anwendbar, welches für die Paramidophenolbildung benutzt wurde, z. B.:



Dasselbe gilt für die Thatsache A IV (Entstehung von *p*-Amidophenolsulfosäure). Besondere, mit verdünnter Schwefelsäure angestellte Versuche lehrten, dass die Sulfirung während des Umlagerungsvorgangs (d. h. nicht am fertigen Amidophenol) vor sich geht. Vielleicht ist sie folgendermaassen darstellbar[1]):



V.

Das bei der Einwirkung von Schwefelsäure (oder Alaunlösung) auf Arylhydroxylamine öfters beobachtete Auftreten kleiner Mengen von *p*-Amidodiphenylaminen und *p*-Oxydiphenylaminen (vgl. A VI

[1]) Vgl. die bald folgende Mittheilung II.

und VII) ist wohl auf partielle (thatsächlich beobachtete) Umwandelung des Hydroxylamins in das entsprechende Amin, bezw. Phenol.

$$Ar.NH.OH$$

$$\blacktriangleright \qquad \blacktriangleleft$$

$$Ar.OH \qquad Ar.NH_2$$

zurückzuführen, welches dann[1]) mit noch unveränderten Hydroxylaminmolekeln in später (Mittheil. II) zu besprechender Weise in Reaction tritt.

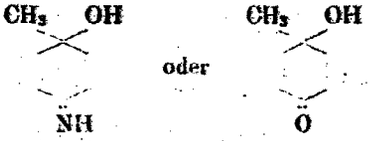
Was endlich die durch Schwefelsäure erreichbare Umwandelung des Phenylhydroxylamins in Benzidin betrifft (A, VIII), so beruht dieselbe höchstwahrscheinlich ebenfalls auf intermediärer Bildung von Anilin; wie sich dieses mit Phenylhydroxylamin zu Benzidin[2]) vereinigen kann, wird ebenfalls in einer späteren Mittheilung auseinandergesetzt werden.

Capitel C.

Experimentelle Begründung der unter B gegebenen hypothetischen Erklärungen.

Nach den bisherigen Annahmen beginnt die Isomerisation der Arylhydroxylamine mit der Arylimidbildung, setzt sich dann durch die Imidochinolstufe fort, um bei der Entstehung der Amidophenole ihren Abschluss zu finden. Da diese Phasen bei nicht paramethylirten Untersuchungsobjecten nach obigen Erörterungen unmessbar schnell auf einander folgen, so wird jeder Versuch ihres directen experimentellen Nachweises von vornherein aussichtslos sein.

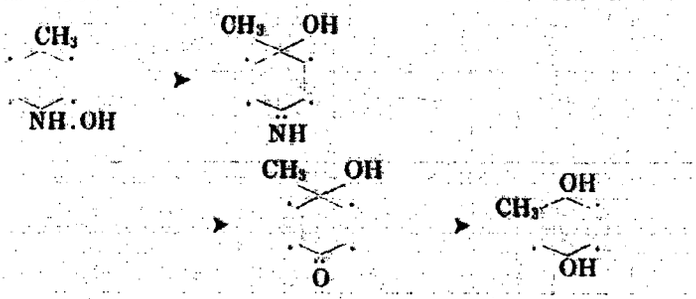
Anders bei den parasalkylirten Hydroxylaminbasen. Hier ist zwar die erste Phase,  , ebenfalls nur transitorisch, dagegen sollte sich nach den bisherigen Darlegungen die zweite Phase, bezw. ihr hydrolytisches Spaltungsproduct



festhalten lassen. Der Versuch hat ergeben, dass dies in der That möglich ist.

[1]) Vgl. Bamberger und Lagutt, diese Berichte 31, 1500. Ueber die Frage, wie sich aus Arylhydroxylaminen und Schwefelsäure zunächst Phenole bilden können, vgl. unten Schluss von C, β. Ueber die Bildung von Aminen aus Arylhydroxylaminen und Schwefelsäure s. die Fussnote bei A, XI und den Schluss von C, β.

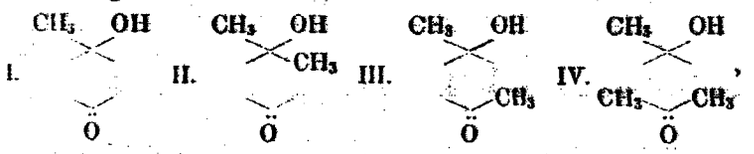
Wir verlassen daher mit der nun folgenden Besprechung paramethylirter Hydroxylamine das Gebiet der Vermuthungen und betreten den Boden der Wirklichkeit, denn hier sind sämmtliche Stadien der bisher nur hypothetischen Reihe



isolirbar.

Ueberlässt man ein paramethylirtes Arylhydroxylamin (nicht allzulange) der Einwirkung verdünnter, kalter, wässriger Schwefelsäure oder Alaunlösung, so entsteht ein Imidochinol; bei längerer Reactionsdauer spaltet sich dasselbe in Ammoniak und das zugehörige Chinol; endlich — wenn die Säure in der Hitze zur Einwirkung kommt — verschwindet auch dieses und an seine Stelle tritt das mit ihm isomere Hydrochinon.

Die erste Phase, das Imidochinol, geht (wenigstens nach den bisherigen Erfahrungen) so leicht in die zweite, das Chinol, über, dass die Reindarstellung von Imidochinolen noch nicht geglückt ist[1]; immerhin lassen die bisherigen Versuche keinen Zweifel über ihre Existenzfähigkeit. Die Chinole dagegen sind verhältnissmässig leicht isolirbare, wohlkrystallisirte Substanzen. Da über die Formelbeziehungen zwischen ihnen und den Imidochinolen völlige Klarheit herrscht, so ist es erlaubt, den Constitutionsbeweis auf eine von beiden Körperklassen zu beschränken; ich werde ihn für die Chinole und damit indirect zugleich für die Imidochinole liefern. Von den vier[2] bislang dargestellten Vertretern,



[1] Aus Mesitylhydroxylamin z. B. entsteht schon unter der Einwirkung kalten, destillirten Wassers Mesitylchinol und Ammoniak. Vgl. die Mittheilung von Bamberger und Rising im gleichen Heft (S. 3623).

[2] Die beiden ersten sind bisher nur in minimalen Mengen hergestellt worden. Es wurde nur festgestellt, dass sie wirklich existenzfähig sind und die Chinolreactionen in typischer Weise zeigen.

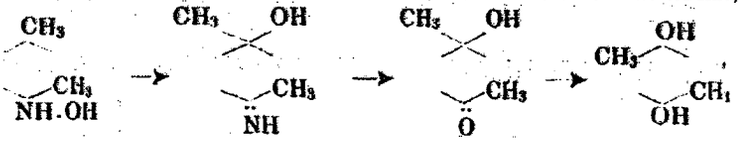
sei der metadimethylirte III — als bestuntersuchter — zum Gegenstand der Beweisführung gewählt:

α.

Dimethylchinol enthält ein Hydroxyl, denn es hat (schwach) saure Eigenschaften; es löst sich in Aetzlaugen erheblich reichlicher als in Wasser und ist durch Säurezusatz wieder fällbar. In Uebereinstimmung damit lässt es sich (z. B. nach Schotten-Baumann) in ein alkaliunlösliches Monobenzoylderivat umwandeln.

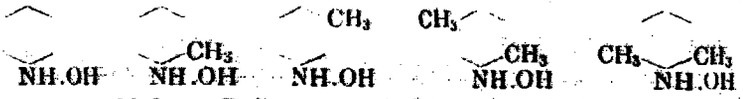
β.

Die beiden Methylgruppen des Dimethylchinols nehmen die nämliche Stelle im Molekül ein wie diejenigen des *m*-Xylylhydroxylamins, aus welchem das Chinol unter der Einwirkung von Schwefelsäure entsteht — mit anderen Worten: wenn sich Xylylhydroxylamin successiv in Dimethylimidochinol, Dimethylchinol und schliesslich Xylohydrochinon verwandelt, so findet der Platzwechsel der einen Methylgruppe erst zwischen der vorletzten und letzten Phase dieser Reactionsreihe,

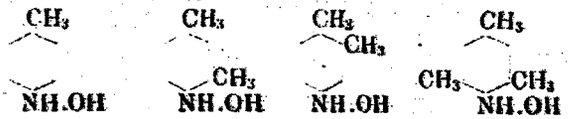


nicht aber auf dem Wege zum Chinol statt.

Der Beweis, dass sich eine Methylgruppe im Chinolmolekül in *p*-Stellung zum Carbonyl befindet, wurde zunächst (indirect) in der Thatsache gefunden, dass sich Chinole nur aus paraalkylirten Hydroxylaminen darstellen lassen. Hr. Friedrich Brady behandelte die Basen



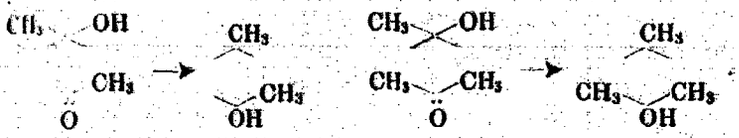
unter verschiedenen Bedingungen mit Schwefelsäure oder mit Alaunlösung, ohne in irgend einem Falle auch nur Andeutungen der Chinolbildung zu erhalten. Aus den vier paramethylirten Hydroxylaminen dagegen



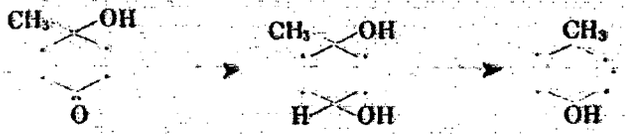
liessen sich die entsprechenden Chinole sowohl mit Alaunlösung wie mit Schwefelsäure herstellen.

Der directe Beweis für die *p*-Stellung des Methyls liegt in der Reducirbarkeit der Chinole zu paramethylirten, einatomigen Phenolen. Nicht nur mittels Zink und Salmiak oder schwefliger Säure, sondern sogar schon durch Ferrosulfat und Soda lässt sich Dimethyl-

chinol zu 1.3-Dimethyl-4-phenol und unter gleichen Umständen Mesitylchinol zu Mesitol reduciren:



Die Ursache für die überraschend leicht vor sich gehende Sauerstoff-Elimination ist ohne Zweifel in dem Umstand zu suchen, dass in erster Linie das Keton zum secundären Alkohol hydrirt wird und dieses alicyclische System nun unter Einbusse einer Molekel Wasser in das »echte« Benzolderivat übergeht:



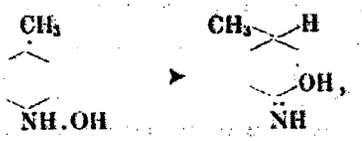
Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Arylhydroxylamine bilden sich bisweilen (in äusserst geringer Menge) die entsprechenden Phenole: aus *p*-Tolylhydroxylamin *p*-Kresol, aus Mesitylhydroxylamin Mesitol. Es liegt nahe, diesen Befund auf die reducirende Wirkung zurückzuführen, welche das noch intacte Arylhydroxylamin auf bereits erzeugtes Chinol ausübt. In analoger Weise könnten die bei der nämlichen Reaction auftretenden Arylamine (wenigstens zum Theil) aus den Imidochinolen hervorgehen.

7.

Ausser einer Methylgruppe befindet sich auch das Hydroxylradical in *p*-Stellung zum Carbonyl. Nach zahlreichen Erfahrungen kommen bei der Umlagerung der Arylhydroxylamine wohl überhaupt nur para- oder ortho-ständige Wasserstoffatome als Austauschobjecte für das Hydroxyl der Hydroxylaminogruppe (.NH.OH) in Frage. Dass aber die orthoständigen dabei unbetheiligt sind, ergiebt sich aus der Thatsache, dass nur paraalkylirte Hydroxylaminbasen zur Umwandlung in Imidochinole (bezw. Chinole) befähigt sind. Entspräche die Isomerisation den Symbolen:

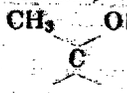


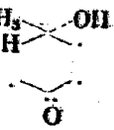
oder

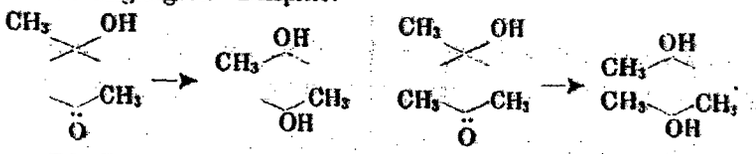


so bliebe die in Bezug auf Imidochinolbildung exceptionelle Stellung der paraalkylirten Hydroxylaminbasen unverständlich; es wäre nicht einzusehen, warum beispielsweise nicht auch aus Phenylhydroxylamin oder *o*-Tolylhydroxylamin Imidochinole bezw. Chinole erhalten werden können.

Das nämliche Argument steht auch der a priori unwahrscheinlichen Annahme entgegen, dass die Hydroxylgruppe der Arylhydroxylamine in die *m*-Stellung wandert.

Mit dem Postulat, dass in den Imidochinolen und Chinolen die Atomgruppe  paraständig in Bezug auf  , oder  , ist, steht nicht nur der sogleich unter δ. zu besprechende Uebergang der Chinolhydrazone in bicyclische Anhydride, sondern auch folgende, an verschiedenen Beispielen experimentell festgestellte Thatsache in befriedigender Uebereinstimmung:

Die Chinole vom Typus  werden durch Wasserstoff — oder noch besser durch Hydroxylionen — in Homologe des Hydrochinons umgelagert. Beispiele:



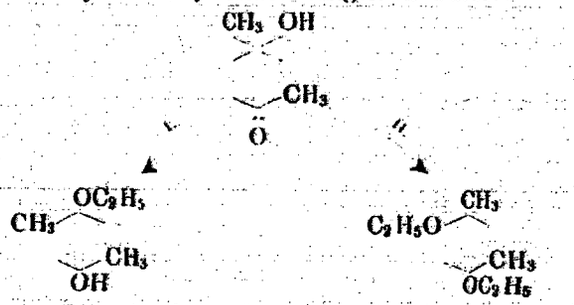
Die Tendenz zur Rückbildung der »echten« Benzolderivate ist so stark ausgeprägt, dass die zum Carbonyl in *p*-Stellung befindliche Methylgruppe ihren Platz verlässt und das orthoständige Wasserstoffatom[1]) verdrängt, das nun zur Hydrirung des Ketoradicals verfügbar wird.

Mit der Auffindung der Chinole und der ihnen eigenthümlichen Fähigkeit zur Umlagerung in Hydrochinone ist der oben (Kapitel B unter I) vermuthungsweise mitgetheilten Interpretation des Ueberganges der Arylhydroxylamine in Ammoniak und Hydrochinone eine sichere, experimentelle Grundlage gegeben.

Die Neigung der Chinole zur Rückbildung des »echten« Benzoltypus bethätigt sich auch dann, wenn man sie der Einwirkung alko-

[1]) Ueber Wanderung von Methylgruppen nach der *o*-Stellung: vergl. auch Baeyer und Villiger, diese Berichte **32**, 2499, sowie Brunner, Monatshefte f. Chem. **1900**, 179.

holischer Schwefelsäure überlässt; sie verwandeln sich dann in ein Gemisch von monoäthylirten Hydrochinonen und diäthylirten Resorcinen, wie am Beispiel des Xylochinols festgestellt wurde:



Dass die aus Xylochinol und alkoholischer Schwefelsäure erhaltenen Körper den bisher unbekannten *p*-Xylohydrochinonmonoäthyläther, bezw. den ebenfalls unbekannten *m*-Xylorcindiäthyläther darstellen, bewies ich, indem ich I zum *p*-Xylohydrochinon, II zum *m*-Xylorcin abbaute. Zum Ueberfluss wurden die beiden Aether auch noch aus diesen zwei Dioxyxylolen synthetisch hergestellt und mit den aus Xylochinol erhaltenen Präparaten identificirt.

Damit ist bewiesen, dass nicht nur das Alkylradical, sondern auch die Hydroxylgruppe der Chinole zur intramolekularen Atomwanderung befähigt ist; zugleich ergiebt sich, dass der durch alkoholische Schwefelsäure vermittelte Uebergang der Arylhydroxylamine in alkylirte Resorcine, von welchem oben die Rede war, durch die Zwischenstufe der Chinole hindurchführt, dass also die vorher unter (B. 1, 8) gegebene Erklärung im Wesentlichen zutreffend ist[1]).

Holzgeistige Schwefelsäure verwandelt das Xylochinol in die entsprechenden Methyläther des *p*-Xylohydrochinons bezw. des *m*-Xyl-

[1]) Während das fertige Dimethylchinol sich unter der Einwirkung alkoholischer Schwefelsäure (unter gleichzeitiger Translocation von Methyl und Hydroxyl) in ein Gemenge von *m*-Xylorcindiäthyläther und *p*-Xylohydrochinonmonoäthyläther verwandelt (s. Text), erhält man aus dem entsprechenden Dimethylhydroxylamin,



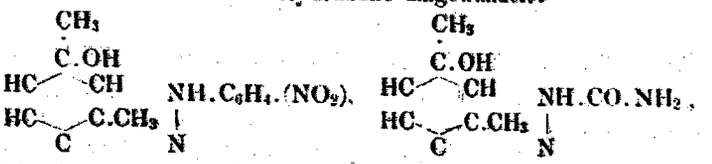
bei analoger Behandlung nur den *m*-Xylorcindiäthyläther. Das mag davon herrühren, dass sich das nascente Chinol etwas anders verhält als das fertige: spielen doch bei Letzterem in Bezug auf das Mengenverhältniss der beiden (Hydrochinon- und Xylorcin-)Aether äussere Verhältnisse (wie die Temperatur) eine wesentliche Rolle!

Möglicherweise ist aber die Abweichung im Verhalten des Xylylhydroxylamins und des Xylochinols darauf zurückzuführen, dass Ersteres unter der

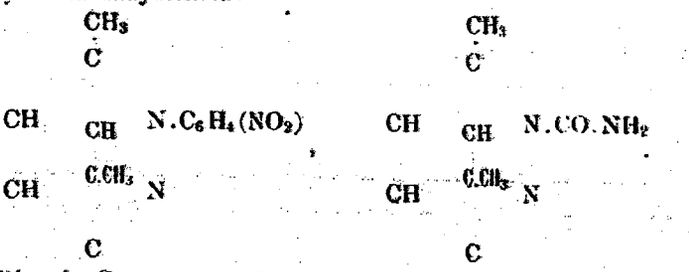
brens. Das Mengenverhältniss, in welchem die beiden alkylirten Dihydroxyxylole stehen, ist ganz verschieden, je nachdem methylalkoholische oder aber äthylalkoholische Säure zur Einwirkung auf das Xylochinol gelangt; gewisse Beobachtungen, auf welche ich bei späterer Gelegenheit näher einzugehen beabsichtige, deuten darauf hin, dass es von der Beschaffenheit des in der alkoholischen Schwefelsäure enthaltenen Alkylradicals abhängt, ob die Atomwanderung innerhalb der Chinolmolekel vorzugsweise im Sinne der Bildung von Hydrochinonäthern (Alkylwanderung) oder aber von Resorcinäthern (Hydroxylwanderung) verläuft.

δ.

Function und Stellung des einen (der Alkoholgruppe angehörigen) Sauerstoffatoms der Chinole ergiebt sich aus Abschnitt α und γ, die des zweiten documentirt sich im Verhalten der Chinole gegenüber Hydrazinbasen. Dimethylchinol wird durch *p*-Nitrophenylhydrazin und durch Semicarbazid in Hydrazone umgewandelt:

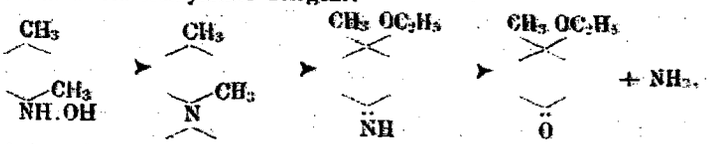


welche indess nicht isolirbar sind, da sie sich spontan zu bicyclischen Ringsystemen anhydrisiren:



Diese im Gegensatz zu den farblosen und alkalilöslichen Chinolen durch eine intensive Färbung und durch Alkaliunlöslichkeit ausge-

Einwirkung der alkoholischen Säure garnicht erst in Xylochinol, sondern sogleich in dessen Aethyläther übergeht:



und dass dieser unter der weiteren Einwirkung der alkoholischen Schwefelsäure nur den Xylorcindiäthyläther, das Xylochinol dagegen neben diesem zugleich den Xylohydrochinonmonoäthyläther liefert. Durch diese Annahme würde die Texterklärung (B, I, 8) nur unwesentlich modificirt.

zeichneten Anhydride, welche auch als sechsgliedrige, eine »Parabrücke« aufweisende Ringsysteme ein gewisses Interesse beanspruchen, sind sprechende Beweise für die Ketonnatur der Chinole. Dass die Letzteren keine Aldehyde sind, ergiebt sich aus der Gesammtheit ihrer Eigenschaften mit so zwingender Nothwendigkeit, dass eine derartige Annahme nicht ernsthaft discutirt zu werden braucht.

Durch die im Kapitel C unter α bis δ aufgeführten Thatsachen dürfte zur Genüge bewiesen sein, dass die Chinole alicyclische Ketonalkohole von der Formel

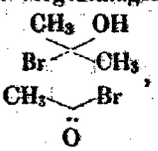


und demgemäss die Imidochinole die analogen Imidoketonalkohole

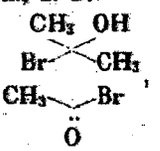


sind. Ich hoffe, dass die im Vorhergehenden mitgetheilten Erklärungen für die Uebergänge der Arylhydroxylamine in Amidophenole, Hydrochinone, Resorcinäther etc. hinreichend experimentell begründet sind und — wenn auch vielleicht in unwesentlichen Einzelheiten modificationsbedürftig — im Grossen und Ganzen sich als zutreffend erweisen werden.

Von Zincke und Auwers sind im Laufe der letzten Jahre eine Reihe »alkaliunlöslicher Oxydationsproducte« aus Phenolen und Phenolbromiden erhalten worden, deren Verhalten gewissen Reagentien gegenüber sehr eigenartig ist. Sollten sich die in letzter Zeit von den Entdeckern vorgeschlagenen Formeln, z. B.:



,



,

bewahrheiten, so wäre damit die constitutionelle Zusammengehörigkeit der Zincke-Auwers'schen Körper einerseits und der Chinole andererseits erwiesen. Hoffentlich wird das eingehendere Studium der letzteren (mit welchem ich beschäftigt bin) auch zur Aufklärung jener interessanten Phenolabkömmlinge einiges beitragen.

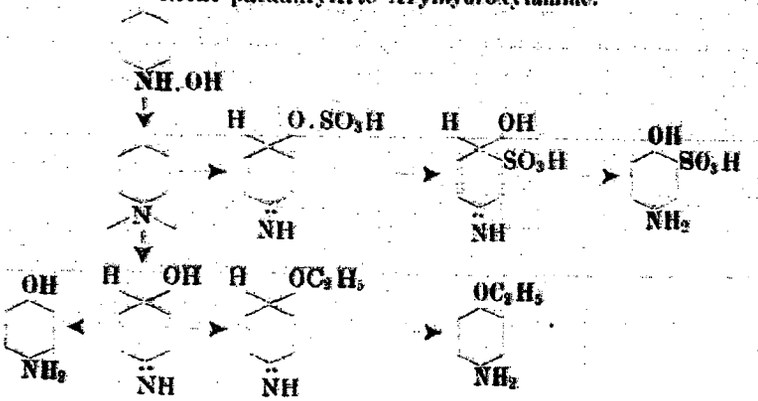
Zum Schluss noch eine diagrammatische Zusammenstellung der wichtigeren, aus Arylhydroxylaminen und wässriger oder alkoholischer

[1] Zincke, Journ. f. prakt. Chem. 56, 157 und 59, 242; Auwers, diese Berichte 32, 3440.

Schwefelsäure erhaltenen Reactionsproducte nebst ihren hypothetischen Generatoren; die thatsächlich isolirten Substanzen sind durch fetten Druck kenntlich gemacht:

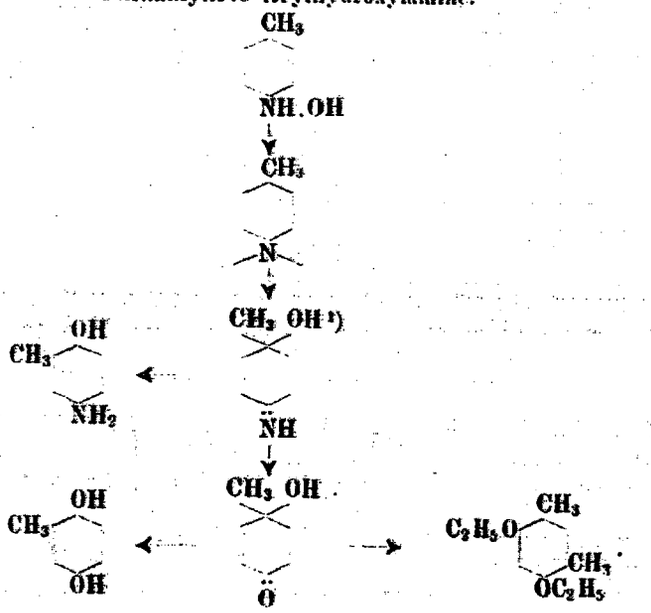
I.

Nicht paraalkylirte Arylhydroxylamine.



II.

Paraalkylirte Arylhydroxylamine.



Zürich, Analyt.-chemisches Laboratorium des eidgenössischen Polytechnicums.

[1]) Bisher nicht in reinem Zustand isolirt.

610. Eug. Bamberger und Adolf Rising: Ueber Mesitylhydroxylamin und Nitrosomesitylen.

(Eingegangen am 22. December.)

Wir haben in das Studium der aromatischen Hydroxylamine unter Anderem auch das Mesitylhydroxylamin einbezogen mit Rücksicht auf die Frage, in welcher Weise die Reactionsrichtung jener Basen durch ortho- und para-ständige Alkylgruppen abgelenkt wird. Unsere Versuche zeigen, dass das 2.4.6-Trimethylhydroxylamin, bei welchem intramolekulare Wanderungen des Hydroxyls begreiflicher Weise sehr erschwert sind, durch verschiedenartige Reagentien (sogar auch ohne solche, nämlich bei der Selbstzersetzung) eine correlative Oxydation und Reduction zu Nitrosomesitylen (bezw. Nitromesitylen) einerseits und Mesidin andererseits erfährt und dass nebenher häufig — obwohl stets nur in ganz geringem Betrag — Zerfall in Wasser und Azomesitylen stattfindet.

Die correlative Oxydation und Reduction

$$Ar.NH.OH$$

$$\swarrow \qquad \searrow$$

$$Ar.NO \qquad Ar.NH_2$$

erleiden auch andere Hydroxylaminbasen unter gewissen Umständen (beim Erwärmen für sich, bei Belichtung ihrer Benzollösung, bei Einwirkung luftfreier Lauge, in geringem Betrage auch bei Einwirkung von Säuren ...), aber bei diesen ist die Nitrosoverbindung nicht isolirbar, weil sie von dem noch unveränderten Hydroxylamin momentan zur Bildung der Azoxyverbindung beansprucht wird. Nitrosomesitylen dagegen — unfähig, mit Mesitylhydroxylamin zu reagiren — erhält sich grösstentheils als solches, zum kleinen Bruchtheil zerfällt es

$$Mesityl.NO$$

$$\swarrow \qquad \searrow$$

$$Mesityl.NO_2 \qquad Mesityl.NH_2$$

in Nitromesitylen und Mesidin[1]). Dies ist die Ursache, warum bei gewissen Reactionen an Stelle der sonst auftretenden Azoxykörper

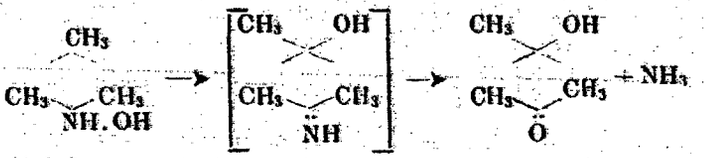
[1]) Höchstwahrscheinlich entspricht der primäre Vorgang den Zeichen:

$$R.NO \rightarrow \begin{cases} R.NO_2 \\ R.NH.OH \end{cases};$$

das $R.NH.OH$ zerfällt aber wieder in $R.NO + R.NH_2$. (Die Zersetzung des

beim Mesitylhydroxylamin[1]) das Nitroso- (und Nitro-)derivat erhalten wird.

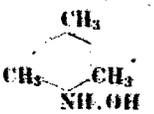
In dem oben erörterten Sinne (correlativer Reduction und Oxydation) wirkt auch verdünnte Schwefelsäure und sogar destillirtes Wasser bei gewöhnlicher Temperatur auf Mesitylhydroxylamin ein; beide aber verwandeln einen Theil desselben im Sinne der Zeichen:



in 2.4.6-Trimethylchinol oder kürzer »Mesitylchinol« um[2]).

Dass das allgemeine Reactionsbild der Arylhydroxylamine beim Vertreter der Mesitylreihe durch die Anwesenheit der orthoständigen Alkyle in mancher Beziehung entstellt ist, wird in einer späteren Abhandlung über Reactionsgeschwindigkeiten genauer dargelegt werden.

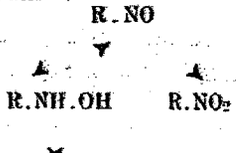
Experimenteller Theil.

Mesitylhydroxylamin. 

Die Darstellung dieser Base aus Nitromesitylen erfordert, wenn man auf einigermaassen befriedigende Ausbeuten rechnen will, die

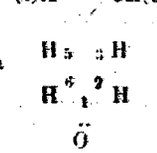
---

Nitrosokörpers findet offenbar sehr viel langsamer statt, wie die des Hydroxylamins.) Gesammtvorgang also:



[1]) Ebenso ist es bei dem anderen diorthomethylirten Hydroxylamin



[2]) Vergl. die vorangehende und die nachfolgende Mittheilung. Der Bezeichnung der Chinole ist das Schema  zu Grunde gelegt.

genaue Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen; die zur Ermittelung derselben aufgewendete Zeit und Mühe wurde dadurch belohnt, dass sich die schliesslich gefundene Methode ohne Weiteres auf die Darstellung anderer, auf bisherigem Wege recht schwer zugänglicher Hydroxylamine übertragen liess.

Zur Bereitung des erforderlichen Nitromesitylens benutzten wir eine nur wenig modificirte Combination der Vorschriften von G. Schultz[1]) und M. Konowalow[2]), welche uns neben Mesitylensäure und Xylylnitromethan, $C_6H_2(CH_3)_2.CH_2.NO_2$, die aromatische Nitroverbindung in relativ beträchtlicher Menge lieferte:

100 g ganz concentrirte Salpetersäure (D = 1.51) werden auf einmal mit einer Mischung von 100 g Mesitylen und 400 ccm Eisessig versetzt, wobei eine starke, bis zur Siedeerscheinung sich steigernde Wärmeentwickelung erfolgt, und in einem Babo'schen Heiztrichter unter Benutzung eines eingeschliffenen Rückflusskühlers 50 Minuten im Kochen erhalten. Der abgekühlte Kolbeninhalt scheidet, allmählich in ein Liter Eiswasser eingetragen, ein schweres Oel ab, welches auf einem Nassfilter gesammelt, von den darin suspendirten Mesitylensäurekrystallen durch Absaugen befreit und darauf in dem Aetherextract gelöst wird, welchen man durch Ausschütteln der wässrigen, mit Kochsalz versetzten Flüssigkeit erhält. Die ätherische, mit Salzwasser gewaschene Schicht wird erst drei Mal einige Minuten lang mit je 30 ccm 20-procentiger Pottasche, darauf zwei Mal mit je 40 ccm 15-procentigen Kalis mehrere Stunden auf der Maschine durchgeschüttelt. Der Carbonatextract enthält sämmtliche Mesitylensäure nebst etwas Xylylnitromethan, welches beim Uebersättigen der eisgekühlten Lösung mit Kohlendioxyd ausfällt und mit dem Hauptantheil vereinigt wird, der sich in der Kalilösung vorfindet und auf gleiche Weise isolirt wird[3]). Die Reinigung des Xylylnitromethans erfolgt am besten durch Destillation mit Wasserdampf. Die Mesitylensäure scheidet man aus der Carbonatlösung, nachdem die aliphatische Nitroverbindung durch Kohlensäure entfernt ist, fractionsweise mittels Salzsäure aus, wodurch die braunen und harzigen, nur den ersten Parthien anhaftenden Verunreinigungen auf bequeme Weise weggeschafft werden.

Der Inhalt des auf diese Weise seiner sauren Bestandtheile entledigten Aetherextractes wird nach Beseitigung des Lösungsmittels der abgestuften Dampfdestillation unterworfen und so in Mesitylen und später übergehendes, durch sein höheres specifisches Gewicht sich kennzeichnendes Nitromesitylen zerlegt. Das Erstere ist zur Ge-

[1]) Diese Berichte 17, 477. [2]) Diese Berichte 29, 2201.

[3]) Man leite so lange Kohlendioxyd bei 0° ein, als noch eine Fällung erfolgt (12—15 Stdn.).

winnung des darin aufgelösten Nitromesitylens in eine Kältemischung zu bringen, von den sich ausscheidenden Krystallen des Nitrokörpers durch Absaugen im Eistrichter zu befreien und darauf fractionirt zu destilliren; sowohl die schwerst flüchtigen Destillate (Sdp. 230—250°), wie der Rückstand sondern bei starker Abkühlung beträchtliche Mengen von Nitromesitylenkrystallen ab.

Bei dieser Arbeitsweise entstanden aus 80 g Mesitylen (20 g wurden aus 100 g zurückgewonnen):

Nitromesitylen	34 g
Xylylnitromethan	9.6 »
Mesitylensäure	18 »
Harz	12 »

Konowalow[1]) *erhielt relativ mehr Xylylnitromethan und weniger Nitromesitylen.*

Darstellung des Mesitylhydroxylamins.

Die Lösung von 10 g Nitromesitylen in 50 ccm Alkohol und 10 ccm Wasser wird mit 1 g festem Chlorammonium versetzt und fast zum Sieden erhitzt; nach Entfernung der Flamme trägt man innerhalb 5—6 Minuten 15 g Zinkstaub unter *starkem*, ununterbrochenem Schütteln in kleinen Portionen ein; der Zusatz des Metalles ist so zu bemessen, dass die Reaction ohne äussere Wärmezufuhr andauernd lebhaft, aber nicht stürmisch verläuft. Der Kolben soll so heiss bleiben, dass man ihn kaum anfassen kann; heftiges, von starker Ammoniakentwickelung begleitetes Sieden ist zu vermeiden und nöthigenfalls durch richtig bemessene Wasserstrahlkühlung zu mässigen.

Nach beendigter Zinkzugabe wird noch ein bis zwei Minuten geschüttelt, rasch abgekühlt und nun sofort abgesaugt; den Zinkschlamm wasche man mit etwas lauwarmem Alkohol nach. Beim Einrühren des Filtrats in 200 ccm Eiswasser scheidet sich das Mesitylhydroxylamin innerhalb weniger Minuten als weisser Krystallbrei aus, welcher auf einer Porzellannutsche mittels der Pumpe abgesaugt und mit kaltem Petroläther gewaschen wird. Die hinterbleibenden Krystalle — ganz reines Mesitylhydroxylamin — betragen durchschnittlich 50 pCt. des Nitromesitylens.

Einen günstigen Erfolg können wir nur unter der Voraussetzung strenger Innehaltung dieser Vorschrift garantiren, deren wichtigster Theil im Schütteln und in der durch geeignetes Tempo des Zinkzusatzes zu erreichenden Temperaturregulirung besteht; sollte die Reaction zu

[1]) Dies. Berichte 29, 2201.

stürmisch werden, sodass Wasserkühlung erforderlich wird, so ist der Erfolg der Operation leicht in Frage gestellt.

Das wässrig-alkoholische Filtrat des Mesitylhydroxylamins wird ausgesalzen und ausgeäthert; der mit Natriumsulfat getrocknete Extract hinterlässt, nachdem das Lösungsmittel durch Destillation (zuletzt bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum) entfernt ist, ein Gemisch von Oel und Krystallen, welchem Ersteres durch Petroläther entzogen wird; dieser Auszug wird mit dem zum Waschen des Mesitylhydroxylamins verwendeten Petroläther (s. oben) vereinigt. Die in Letzterem schwer löslichen Krystalle (0.25 g) bestehen entweder aus reinem Nitrosomesitylen oder enthalten ausser diesem noch Mesitylhydroxylamin.

Die getrocknete, petrolätherische Lösung hinterlässt ein aus Nitromesitylen, wenig Azomesitylen und Mesidin zusammengesetztes Oel, aus welchem die beiden ersteren durch Wasserdampfdestillation bei Gegenwart genügender Mengen Schwefelsäure leicht zu entfernen sind; zuerst geht reines Nitromesitylen, dann ein durch Alkohol zerlegbares Gemenge von diesem mit dem Azokörper über; man erhält etwa 30 pCt. unveränderten Ausgangsmaterials zurück.

Mesitylhydroxylamin — dem Phenylhydroxylamin täuschend ähnlich — bildet feine, weisse, lange Nadeln von prächtigem Seidenglanz, welche in ein auf 105° vorgeheiztes Bad getaucht, bei 116° schmelzen, aber schon etwa 4° vorher anfangen zu sintern[1]); bei langsamem Erhitzen beginnt die Schmelzerscheinung ein wenig früher. Mit Rücksicht auf die Zersetzlichkeit des Präparates (s. unten) krystallisire man dasselbe nicht aus warmen Solventien um, sondern bringe es durch Zusatz von Petroläther zur benzolischen oder von Wasser zur alkoholischen Lösung zur Abscheidung. Die üblichen Mittel — ausgenommen Petroläther und kaltes Wasser — nehmen es leicht auf; kochendes Wasser löst ziemlich reichlich, bewirkt aber rasche Veränderung. Die ganz reine Substanz liess sich in trocknen, fest verschlossenen Glasgefässen nahezu drei Wochen unverändert aufbewahren; allmählich erfolgte unter Rothfärbung Zersetzung in der später beschriebenen Richtung. Mineralsäuren nehmen Mesitylhydroxylamin leicht auf; die betreffenden Lösungen zersetzen sich aber äusserst rasch unter Trübung und Gelbfärbung; beim Erwärmen riecht man Chinon in Folge der Bildung von Cumohydrochinon (s. unten.)

[1]) v. Pechmann und Nold (diese Berichte 31, 561) geben an, dass die Base frisch umkrystallisirt bei 105°, 24 Stunden später bei 95° schmilzt«. Wir haben auf diese Bemerkung hin unsere früheren Beobachtungen controllirt, aber vollkommen correct gefunden. Auch ein Sinken des Schmelzpunktes innerhalb eines Tages konnten wir bei unserem Präparat nicht constatiren.

0.1398 g Sbst.: 0.3661 g CO_2, 0.1094 g H_2O. — 0.1258 g Sbst.: 10.8 ccm N (16°, 720 mm).

$C_9H_{13}NO$. Ber. C 71.52, H 8.60, N 9.27.
Gef. » 71.42, » 8.69, » 9.38.

Bei der Schwerlöslichkeit der Base in kaltem Wasser kommt das den Hydroxylaminen eigene Reductionsvermögen gegenüber Fehling'scher Lösung in diesem Fall in der Kälte erst allmählich, beim Erwärmen aber oder auf Zusatz von Alkohol sehr rasch zur Erscheinung.

Selbstzersetzung des Mesitylhydroxylamins.

Die weissen Nadeln (1 g) hatten, nachdem sie etwa vier Wochen auf einem Thonteller an der Luft aufbewahrt worden waren, eine rothe Färbung angenommen, welche sich im Verlauf weiterer 11 Monate erheblich vertiefte. Bei der Behandlung des so veränderten, nunmehr bei 90—94° sich verflüssigenden Präparates mit kaltem Petroläther blieben weisse, leicht mit Dampf flüchtige Krystalle zurück, durch den Schmelzpunkt und die grasgrüne Schmelzfarbe als Nitrosomesitylen charakterisirt. Der petrolätherische Auszug hinterliess ein rothes Oel, welchem durch abgestufte, bei Gegenwart von Schwefelsäure ausgeführte Dampfdestillation erst Nitromesitylen (als solches und als Trinitromesitylen vom Schmp. 230—232° identificirt), dann Azomesitylen (aus Alkohol rothe Nadeln vom Schmp. 75°) entzogen wurden. Im Rückstand befand sich Mesidin, welches in bekannter Weise isolirt und als Acetmesidid (Schmp. 217°) agnoscirt wurde.

Die gleichartige Zersetzung tritt ein, wenn Mesitylhydroxylamin einige Zeit mit organischen Lösungsmitteln (z. B. mit Benzol) erwärmt wird.

Zersetzung des Mesitylhydroxylamins durch Wasser.

Die zunächst klare Lösung von 2 g Mesitylhydroxylamin in 100 ccm kochendem Wasser trübte sich sehr bald unter Röthung und Ammoniakentwickelung, und im Rückflusskühler wurden Oeltröpfchen sichtbar. Die nach viertelstündigem Sieden abgekühlte Flüssigkeit hinterliess, durch ein feuchtes Filter gegossen, ein rothes Oel, welches sich durch die in der Darstellungsvorschrift für Mesitylhydroxylamin mitgetheilte Behandlungsweise in Nitrosomesitylen, Nitromesitylen, Mesidin und Azomesitylen zerlegen liess; erstere drei wurden in reinem Zustand isolirt, auf die Gegenwart des in sehr geringer Menge erzeugten Azokörpers konnte nur durch die Farbe der zuletzt mit Wasserdampf aus der angesäuerten Flüssigkeit übergehenden Antheile geschlossen werden.

Dem wässrigen Filtrat des rothen Oels liessen sich durch oft wiederholtes Ausäthern geringe Mengen einer durch die in der folgenden Mittheilung anzuführenden Reactionen als Mesitylchinol, $O:C_6H_2(CH_3)_2<\begin{matrix}CH_3\\OH\end{matrix}$, charakterisirten Substanz entziehen.

vollzieht sich sehr langsam; 0.85 g des Ersteren waren nach 15-tägiger (unter völligem Sauerstoffausschluss und bei Zimmertemperatur durchgeführter) Einwirkung von 20 ccm 25-proc. Natrons noch nicht vollständig zerstört, obwohl täglich etwa zehn Stunden lang geschüttelt wurde. Unter den Reactionsproducten wurden nachgewiesen: Nitromesitylen, Nitrosomesitylen und Mesidin.

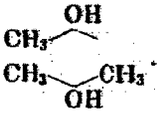
Auf Phenylhydroxylamin wirkt gleichprocentige Lauge erheblich rascher ein[1]).

Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Mesitylhydroxylamin.

Die Base wurde bei gewöhnlicher Temperatur in Portionen von 0.1—0.7 g in je 10—15 ccm doppeltnormaler Schwefelsäure eingetragen, wobei so schnelle Zersetzung erfolgt, dass die anfängliche Erscheinung einer klaren Lösung leicht übersehen werden kann; die Flüssigkeit trübt sich schon nach wenigen Augenblicken, wird gelb und sondert beim Umrühren krystallinisches Nitrosomesitylen ab. Es ist auffallend, in wie hohem Grade das Phenylhydroxylamin in Bezug auf die Zersetzungsgeschwindigkeit der Schwefelsäure durch das Mesitylhydroxylamin übertroffen wird; nach etwa viertelstündigem Stehen ist die Reaction bei Letzterem vollendet. Das auf einem Nassfilter gesammelte Nitrosomesitylen ist, nachdem es ein wenig mit Alkohol gewaschen ist, fast chemisch rein (Schmp. 120—121°).

Das Filtrat enthält neben Mesidin Mesitylchinol, welches ihm durch oftmaliges Ausäthern entnommen wird; es hinterbleibt nach Entfernung des Lösungsmittels als hellbraunes, oft erst nach sehr langer Zeit erstarrendes Oel mit allen unten[1]) angegebenen Chinolreactionen.

Das Mesidin wurde der alkalisirten wässrigen Lösung, welche auch das correlativ zum Chinol erzeugte Ammoniak enthielt, durch Wasserdampf entzogen und theils als solches, theils als Acetmesidid identificirt.

Gelangt die verdünnte Schwefelsäure in der Wärme zur Einwirkung auf Mesitylhydroxylamin, so verläuft der Process in gleichen Bahnen, wird aber durch beträchtliche Harzbildung gestört; ausserdem erfährt ein Theil des nur spärlich entstehenden Mesitylchinols Umlagerung[2]) in Cumohydrochinon,  , daher die warme schwefelsaure Lösung intensiv nach Cumochinon riecht. Aus 2 g

[1]) Vgl. diese Berichte 35, 273.

[2]) Vgl. die nachfolgende Mittheilung.

Mesitylhydroxylamin und 50 ccm kochender Schwefelsäure (1:15 Gew.-Th.) wurde nur 0.1 g Trimethylchinol erzeugt; Hauptproducte der Reaction sind — vom Harz abgesehen — Nitrosomesitylen und Mesidin.

Phenylmesityloxyharnstoff, $CO<\begin{matrix}N(OH).C_9H_{11}\\NH.C_6H_5\end{matrix}$, schied sich nach dem Eintragen von 1.2 g Phenylcyanat in eine Lösung von 1.5 g Mesitylhydroxylamin in 50 ccm Benzol nach einigen Minuten in weissen, verfilzten Nadeln ab, welche (schnell erhitzt) bei 116° unter Zersetzung schmelzen. Leicht in absolutem Alkohol, Aether und Aceton löslich.

0.1233 g Sbst.: 0.3229 g CO_2, 0.078 g H_2O.

$C_{16}H_{18}N_2O_2$. Ber. C 71.11, H 6.66.
Gef. » 71.42, » 7.03.

Die

Einwirkung von Aldehyden auf Mesitylhydroxylamin

vollzieht sich im Sinne der Zeichen

$$Ar.CHO + C_9H_{11}.NH.OH = H_2O + Ar.\underset{O}{CH}—N.C_9H_{11},$$

verläuft also in gleicher Richtung wie beim Phenylhydroxylamin [1]), aber in Folge der Gegenwart orthoständiger Methylgruppen erheblich langsamer; daher findet ein Theil des Mesitylhydroxylamins Zeit zu der (oben erörterten) Selbstzersetzung, deren Producte sich in der That neben dem betreffenden Mesityl-Isoaldoximäther isoliren lassen [2]).

Mesityläther des Isobenzaldoxims, $C_6H_5.\underset{O}{CH}—N.C_9H_{11}$.

Eine Lösung von 2.6 g Mesitylhydroxylamin in 20 ccm lauwarmem Alkohol, welche mit 1.75 g Benzaldehyd versetzt war, enthielt nach zweistündigem Stehen keine Base mehr. Wasser schied eine schmierige Fällung ab, welche auf porösem Thon von öligen Antheilen befreit und dann aus kochendem Petroläther umkrystallisirt wurde.

Stark lichtbrechende, wasserhelle, bei 101.5—102° schmelzende Nadeln, leicht in den üblichen organischen Solventien (ausgenommen

[1]) Vgl. diese Berichte **27**, 1556. Dass die Reaction in der dort angegebenen Weise verläuft, ist inzwischen durch Reduction des Reactionsproductes zu Benzylanilin bewiesen worden.

[2]) Der Nachweis dieser Zersetzung wurde nur beim Studium der Einwirkung von Benzaldehyd auf Mesitylhydroxylamin durchgeführt.

Petroläther) löslich. Verdünnte Mineralsäuren zerlegen die Verbindung beim Erwärmen in ihre Generatoren.

0.1660 g Sbst.: 9.3 ccm N (21°, 723 mm).

$C_{16}H_{17}NO$. Ber. N 5.88. Gef. N 6.02.

In den dem Thon entzogenen Aetherextract liessen sich die Zersetzungsproducte des Mesitylhydroxylamins (Mesidin etc.) nachweisen.

Mesityläther des *p*-Nitroisobenzaldoxims,

$$C_6H_4(NO_2).CH{-}N.C_9H_{11}$$
$$\qquad\quad\diagdown\,O\,\diagup$$

Dargestellt aus gleichen Mengen Mesitylhydroxylamin und *p*-Nitrobenzaldehyd, welche in alkoholischer Lösung 6 Stdn. bei Zimmertemperatur auf einander wirkten.

Hellgelbe Nadeln vom Schmp. 156.5—157°, leicht in Alkohol und Benzol, schwer in kaltem Ligroïn löslich.

0.1392 g Sbst.: 0.346 g CO_2, 0.0714 g H_2O.

$C_{16}H_{16}N_2O_3$. Ber. C 67.61, H 5.69.

Gef. » 67.79, » 5.70.

Mesityläther des *m*-Nitroisobenzaldoxims,

$$C_6H_4(NO_2).CH{-}N.C_9H_{11},$$
$$\qquad\quad\diagdown\,O\,\diagup$$

wie die vorige Verbindung dargestellt und von ähnlichen Löslichkeitsverhältnissen. Gelbweisse Nadeln vom Schmp. 140.5—141°.

0.1333 g Sbst.: 0.3297 g CO_2.

$C_{16}H_{16}N_2O_3$. Ber. C 67.61. Gef. C 67.46.

Mesityläther des Anisaldoxims, $C_6H_4(OCH_3).CH{-}N.C_9H_{11}$.
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\diagdown\,O\,\diagup$$

Weisse, seideglänzende, bei 152—152.5° schmelzende Nadeln, leicht in Alkohol und Chloroform, mässig leicht in kaltem Benzol und schwierig in kaltem Ligroïn löslich.

0.1248 g Sbst.: 0.3482 g CO_2, 0.0762 g H_2O.

$C_{17}H_{19}NO_2$. Ber. C 75.83, H 7.06.

Gef. » 76.09, » 6.78.

Während Diazobenzolchlorid auf Phenylhydroxylamin äusserst rasch und quantitativ, Phenylazohydroxyanilid, $C_6H_5.N(OH).N_2.C_6H_5$, bildend, einwirkt, findet

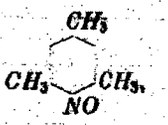
Reaction zwischen Diazobenzolchlorid und Mesitylhydroxylamin

überhaupt nicht statt; Ersteres wurde nahezu vollständig wieder zurückgewonnen[1]), während die Base sich in mehrfach erwähnter Weise

[1]) In Form von Phenylazo-β-Naphtol gewogen. Die wenigen Procente, die fehlten, entfallen auf geringe (unvermeidliche) Selbstzersetzung des Diazosalzes.

zu Nitrosomesitylen, Nitromesitylen und Mesidin zersetzte; alle drei wurden in reinem Zustand isolirt.

Nitrosomesitylen,



Eine Lösung von 0.5 g Mesitylhydroxylamin in ganz wenig Alkohol schied, in eine stark verdünnte, eisgekühlte, wässrige Lösung der berechneten Menge Eisenchlorid eingetragen, den in der Ueberschrift genannten Körper in weissen Krystallen ab, welche nach dem Waschen mit etwas verdünntem Alkohol 0.44 g wogen und chemisch rein waren. Derselbe Körper entsteht auch bei der Luftoxydation des Mesitylhydroxylamins bei Gegenwart von Wasser und besonders von Natronlauge (s. unten), sowie bei der Selbstzersetzung der Base.

Am zweckmässigsten stellt man Nitrosomesitylen, wie wir leider erst nach Abschluss unserer Versuche fanden, durch Oxydation von Mesidin dar; als Oxydationsmittel empfiehlt sich Caro'sche Lösung, in bekannter Weise aus 40 g Kaliumpersulfat, 45 g concentrirter Schwefelsäure und 100 g Eis bereitet und mit (etwa 100 ccm) concentrirter Pottaschelösung (1 : 1) neutralisirt[1]). 5 g käufliches Mesidin (1 Mol.) verwandelten sich, als sie bei gewöhnlicher Temperatur eine halbe Stunde mit 90 ccm dieser Oxydationsflüssigkeit (4 Atome Sauerstoff) und 250 ccm Wasser durchgeschüttelt wurden, in eine vollständig feste Krystallmasse, welche — mit Wasser und nach dem Trocknen gründlich mit Petroläther ausgewaschen — 2.5 g wog und aus fast reinem Nitrosomesitylen (Schmp. 119°, statt 122°) bestand. Das wässrige Filtrat wurde ausgeäthert und aus dem Aetherextract und der petrolätherischen Lösung durch gemeinsames Ausschütteln mit Salzsäure 2 g Mesidin zurückgewonnen; aus dem Aether-Petroläther liess sich alsdann noch 0.1 g reines Nitrosomesitylen isoliren. Die Ausbeute an Letzterem (2.6 g aus 3 g Mesidin) wird sich vielleicht durch Vermehrung der relativen Menge activen Sauerstoffs steigern lassen.

Nitrosomesitylen[2]) bildet perlmuttergläuzende, irisirende Blättchen oder Tafeln vom Schmp. 122°; bisweilen (aber selten) erhielt man aus erkaltendem Eisessig oder Ligroïn Nadeln vom gleichen Schmelzpunkt, welche beim Umkrystallisiren wieder in die Blättchenform

---

[1]) Die Lösung enthielt 0.8 pCt. activen Sauerstoff.

[2]) v. Pechmann und Nold finden 129°, diese Berichte 31, 561. Wir haben nach dem Erscheinen dieser Publication unsere Beobachtungen controllirt und — wie früher — 122° gefunden.

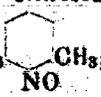
übergingen. Hrn. Prof. Grubenmann verdanken wir folgende Angaben über ein aus Aceton abgeschiedenes Präparat:

System: rhombisch.

(001) (110) (111) (110) : (1$\bar{1}$0) = 99° 30′

optisch anomal (110) : (1$\bar{1}$0) = 80° 30′

Nitrosomesitylen schmilzt mit hell grasgrüner Farbe, welche jedoch durch die geringsten Verunreinigungen verdeckt wird; in Alkohol, Benzol, Aceton (Letzteres ist besonders zum Umkrystallisiren geeignet) löst es sich bei Kochhitze leicht, viel weniger in der Kälte; Chloroform und Aether nehmen es schon in der Kälte leicht auf, Petroläther und Ligroïn schwer, Wasser fast garnicht. Die Lösungen zeigen bei gewöhnlicher Temperatur eine ganz schwache, hellgrünliche Farbe, welche sich aber beim Kochen zu grasgrün vertieft, um beim Abkühlen, auch wenn keine Substanzausscheidung stattfindet, allmählich wieder zu verblassen. Wie in einer anderen Mittheilung auseinandergesetzt werden soll, und wie der unten mitgetheilte kryoskopische und ebullioskopische Befund zeigt, hängen diese Farbenerscheinungen mit dem durch Temperaturänderung bedingten Wechsel der Molekulargrösse zusammen; die einfache Molekel ist grün, der Molekularverband farblos[1]). Verunreinigungen verdecken, bezw. schwächen das optische Phänomen.

Nitrosomesitylen ist mit Dampf leicht — wenn auch erheblich schwerer als Nitrosobenzol — flüchtig; der diesem eigenthümliche Geruch, welchen die meisten analogen und homologen Nitrosokörper besitzen, fehlt dem Nitrosomesitylen ebenso wie dem 1.3-Dimethyl-2-Nitrosobenzol  beide **diorthomethylirten** Nitrosokohlenwasserstoffe entwickeln selbst beim Kochen mit Wasser einen nur ganz schwachen, garnicht an Nitrosobenzol erinnernden Geruch[2]).

Nitrosomesitylen lässt sich Jahre lang im geschlossenen Gefäss ohne jede Veränderung aufbewahren.

0.1158 g Sbst.: 0.3083 g CO_2, 0.0818 g H_2O. — 0.1246 g Sbst.: 0.3316 g CO_2, 0.0837 g H_2O. — 0.1307 g Sbst.: 11.05 ccm N (20°, 720 mm).

$C_9H_{11}NO$. Ber. C 72.48, H 7.38, N 9.39.
Gef. » 72.60, 72.58, » 7.85, 7.46, » 9.18.

[1]) Das entspricht den von O. Piloty bei aliphatischen Nitrosoverbindungen gemachten Beobachtungen, vgl. diese Berichte 31, 456.

[2]) Dieser sehr schwache Geruch, der beim Kochen mit Wasser allmählich zum Vorschein kommt, ist vielleicht auf die dabei entstehenden Nitrokörper zurückzuführen.

Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen.
M ber. = 150.

Lösungsmittel Benzol	Subst.	Proc.-Gehalt	δ	M	
19.28	0.1371	0.711	0.154°	245.5	Der äusserst schwachen Farbe entsprechend, welche die Lösungen des Nitrosomesitylens in der Kälte besitzen, zeigen die kryoskopischen Bestimmungen die Gegenwart einer grösseren Anzahl von (ungefärbten) Molekülcomplexen an.
19.28	0.2842	1.475	0.300°	269.0	
19.28	0.4742	2.459	0.474°	278.9	
14.87	0.2229	1.49	0.3257°	230.1	
14.87	0.3080	2.07	0.436°	237.5	
14.87	0.3820	2.56	0.5277°	243.4	
11.48	0.1998	1.77	0.345°	252.0	
11.48	0.3135	2.73	0.547°	249.6	
Lösungsmittel Eisessig					
14.581	0.1386	0.941	0.160°	230.5	
14.581	0.2766	1.877	0.320°	231.1	
14.581	0.4031	2.736	0.445°	241.0	

Ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmungen. Nach Landsberger. M ber. = 150.

Lösungsmittel Benzol	Subst.	Proc.-Gehalt	δ	M	
10.87	0.2041	1.852	0.305°	162.2	In Uebereinstimmung mit der grasgrünen Farbe der heissen Lösungen zeigt der ebullioskopische Befund in diesen die überwiegende Anwesenheit von Einzelmolekeln. Mit wachsender Concentration nimmt die Zahl derselben ab.
11.99	0.1402	1.169	0.210°	148.6	
Lösungsmittel Aceton					
11.89	0.4229	3.557	0.325°	182.75	
10.90	0.1738	1.595	0.180°	144.6	
9.45	0.5000	5.291	0.480°	184.1	
10.47	0.1516	1.450	0.145°	166.7	

Bei mehrstündiger Behandlung mit kochendem Wasser wird Nitrosomesitylen vollständig zersetzt unter Bildung von Nitromesitylen (rein isolirt als solches und als Trinitromesitylen vom Schmp. 232°), Mesidin (identificirt als Acetylproduct vom Schmp. 217°) und kleinen Mengen Trimethylchinol[1]) (abgeschieden als Benzoylderivat vom

[1]) Vgl. die folgende Mittheilung.

Schmp. 128°) und Ammoniak. Offenbar bewirkt das Wasser eine correlative Oxydation und Reduction:

$$C_9H_{11}.NO$$

$$\blacktriangle \qquad\qquad \blacktriangle$$

$$C_9H_{11}.NO_2 \qquad\qquad C_9H_{11}.NH.OH.$$

Das Mesitylhydroxylamin zersetzt sich dann weiter unter der Einwirkung des kochenden Wassers (s. oben):

$$C_9H_{11}.NH.OH$$

$$C_9H_{11}.NH.OH \;\swarrow\; \blacktriangle \qquad\qquad \blacktriangle$$

$$C_9H_{11}.NO_2 \;\nearrow\; C_9H_{11}.NO \qquad\qquad C_9H_{11}.NH_2,$$

sodass schliesslich sämmtliches Nitrosomesitylen zerstört und durch ein Gemisch von Nitro- und Amido-Mesitylen ersetzt wird. Trimethylchinol und Ammoniak sind Umwandlungsproducte intermediär erzeugten Mesitylhydroxylamins [1]).

Während Nitrosobenzol sich mit Phenylhydroxylamin in kürzester Zeit quantitativ zu Azoxybenzol umsetzt, findet zwischen Nitrosomesitylen und dem zugehörigen Hydroxylamin überhaupt keine Einwirkung statt; erwärmt man, so zersetzt sich das Mesitylhydroxylamin für sich selbst in der wiederholt erörterten Weise. So erklärt es sich, dass unter gleichen Umständen, unter welchen aus Phenylhydroxylamin Azoxybenzol erhalten wird (als secundäres Product der Vereinigung von primär erzeugtem Nitrosobenzol mit intactem Phenylhydroxylamin), aus Mesitylhydroxylamin Nitrosomesitylen entsteht — z. B. bei der Einwirkung von Luft und Wasser oder Luft und Natronlauge.

Im Gegensatz zu Nitrosobenzol und den übrigen Homologen reducirt Nitrosomesitylen (und ebenso das andere orthodimethylirte Nitrosoaryl ) Fehling's Lösung nicht beim Kochen — auch nicht, wenn man durch Alkoholzusatz für Lösung genügender Substanzmengen Sorge trägt. Diese Erscheinung beruht vermuthlich darauf, dass die beiden orthodimethylirten Arylhydroxylamine äusserst

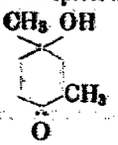
[1]) Vgl. die folgende Mittheilung.

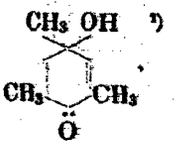
schwer (aus sterischen Gründen) durch Alkalien verändert werden und daher die Spaltung in $R.NO_2 + R.NH.OH$ (die wohl bei den übrigen das Reductionsvermögen gegen kochende Fehling'sche Lösung bedingt) in diesem Falle ausbleibt.

Zürich. Analytisch-chem. Laborat. des eidgen. Polytechnicums.

611. Eug. Bamberger und Adolf Rising: Ueber Mesitylchinol.

(Eingegangen am 20. December.)

Die Chemie des Mesitylchinols und die Art seiner Entstehung aus Mesitylhydroxylamin bedarf keiner besonderen Schilderung, da beides sich zur Genüge aus der im gleichen Heft (S. 3600) befindlichen Mittheilung »Ueber den Mechanismus der Umlagerung von Hydroxylaminen in Amidophenole« ergiebt. Der allgemeine Charakter der Chinole ist bei dem nachfolgend behandelten Repräsentanten durch die Anwesenheit der antireactiv wirkenden, orthoständigen Alkyle etwas modificirt; Mesitylchinol lässt sich beispielsweise — zum Unterschied von dem niederen Homologen [1])  — unter den üblichen Versuchsbedingungen mit Arylhydrazinen nicht in Wechselwirkung bringen; die Reactionsfähigkeit des Carbonyls ist sterisch gehemmt.

Mesitylchinol (2.4.6-Trimethylchinol),  [2])

entsteht nicht nur durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure (vergl. die vorhergehende Mittheilung), sondern auch von destillirtem Wasser auf Mesitylhydroxylamin; zweckmässig arbeitet man mit Letzterem und zwar bei gewöhnlicher Temperatur:

Durch eine Suspension von 20 g Mesitylhydroxylamin in 400 ccm Wasser wurde so lange ein mit alkalischem Permanganat gereinigter

[1]) Vgl. die Abhandlung von Bamberger und Brady im gleichen Heft (S. 3642).

[2]) Ueber die Bezeichnung vergleiche die vorhergehende Mittheilung.

Luftstrom[1]) hindurchgeleitet, bis Fehling's Lösung in der Kälte im Verlauf von etwa 10 Minuten nicht mehr reducirt wurde (ca. 80 Stdn.); zwischen die Saugpumpe und das Reactionsgefäss waren zwei Flaschen geschaltet, von welchen die erstere leer war, während die zweite zwecks Aufnahme des sich entwickelnden Ammoniaks 100 ccm normaler Schwefelsäure enthielt.

Nach beendeter Reaction wurde der ziegelrothe Rückstand von der Lösung L abfiltrirt und mit Petroläther ausgekocht, wobei 6.45 g fast reines Nitrosomesitylen zurückblieben; das petrolätherische Filtrat enthielt, ausser geringen Mengen (0.2 g) des Letzteren: Nitromesitylen (0.35 g), Azomesitylen (0.45 g), Mesidin (2 g); alle diese Körper wurden in reinem Zustande isolirt[2]); zur Identificirung des Mesidins diente ausser der mehrfach erwähnten Acetylverbindung (Schmp. 217°) auch das nach Schotten-Baumann leicht erhältliche Benzoylderivat, in Ligroïn sehr schwer lösliche, aus erkaltendem Alkohol gut krystallisirende, silberglänzende Blättchen vom Schmp. 200.5°.

Ein beträchtlicher Theil des Mesitylhydroxylamins war also durch den Luftsauerstoff oxydirt, ein anderer hatte durch das destillirte Wasser bei gewöhnlicher Temperatur eine correlative Oxydation und Reduction erfahren, und wieder ein anderer war zur Azoverbindung anhydrisirt, welche sich in nicht ganz unerheblicher Menge vorfand.

Das wässrige Filtrat L enthielt neben geringen Mengen Mesidin: Mesitylchinol, Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd[3]). Zur quantitativen Ermittelung der beiden Letzten wurden aliquote Theile der auf 500 ccm verdünnten Flüssigkeit verwendet; bei der Ammoniakbestimmung kam die in der Schwefelsäurevorlage angesammelte Partie hinzu. Die Titrationen ergaben, dass jene 20 g Mesitylhydroxylamin

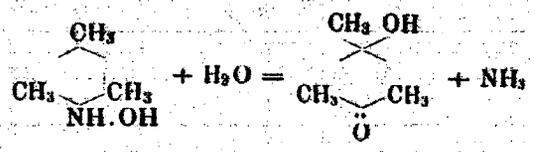
---

[1]) Dies geschah, weil es uns seiner Zeit um gleichzeitige Gewinnung von Nitrosomesitylen zu thun war. Wir überzeugten uns durch besondere Versuche, dass Mesitylchinol auch bei der Einwirkung völlig luftfreien Wassers (bei gewöhnlicher Temperatur) auf Mesitylhydroxylamin entsteht; aber abgesehen davon, dass der Process (aus mechanischen Gründen) viel langsamer verläuft, waren die Chinolausbeuten durchaus nicht besser; freilich müsste die Ausbeutebestimmung unter diesen Bedingungen wiederholt werden, da in unserem Fall das Mesitylhydroxylamin mit dem Wasser aus zufälligen Gründen überaus lange (9 Monate) in Berührung war.

[2]) Nach den in der vorhergehenden Mittheilung angegebenen Trennungsmethoden.

[3]) Ueber die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd bei der Luftoxydation von Arylhydroxylaminen vgl. diese Berichte 33, 113.

0.952 g Ammoniak und 1.018 g Wasserstoffsuperoxyd erzeugt hatten; die Menge des Ersteren entspricht annähernd der nach der Gleichung



berechneten, da sich in der Lösung L gegen 8.3 g Mesitylchinol vorfanden.

Zur Gewinnung desselben wurde die reichlich mit verdünnter Schwefelsäure versetzte Flüssigkeit so oft (mehr als 30 Mal) ausgeäthert, bis sie Fehling's Lösung beim Kochen nicht mehr reducirte. Der grösstentheils[1]) durch Destillation entfernte Aether hinterliess eine braune, dicke Flüssigkeit (8.3 g), die in einer Kältemischung allmählich[2]) rosettenförmig gruppirte, glänzende Prismen des Chinols ausschied; das Oel wurde auf dem Platinconus im Eistrichter abgesaugt, nochmals gekühlt u. s. w.; diese Operation wiederholte man so oft, als sich noch Krystalle gewinnen liessen. Benzoylirungsversuche zeigten, dass das schliesslich verbleibende Liquidum, obwohl es nicht mehr zum Erstarren gebracht werden konnte, fast ganz aus Mesitylchinol bestand, das in Folge unbedeutender Beimengungen im flüssigen Zustand verharrte. Insgesammt ergaben sich schliesslich 4 g festes und 4 g öliges Trimethylchinol; Letzteres wurde zur Darstellung des leicht krystallisirenden Benzoylderivates verwendet.

Enthält die wässrige Mesitylhydroxylaminlösung, durch welche der Luftstrom streicht, Aetzlauge, so bildet sich gar kein oder nur äusserst wenig Mesitylchinol; auch tritt die reductiv-oxydative Wirkung des Wassers (welche Mesidin neben Nitrosomesitylen erzeugt) gänzlich zurück und der Luftoxydationsvorgang wird zum Hauptprocess. Aus 2 g Mesitylhydroxylamin, 20 ccm doppeltnormaler Natronlauge und 10 ccm Wasser wurden nach 30-stündigem Luftdurchleiten bei Zimmertemperatur 1.3 g reines Nitrosomesitylen, etwa 0.05 g Mesidin, ziemlich viel Wasserstoffsuperoxyd und wenig Harz erhalten.

Von der oxydationsbeschleunigenden Wirkung der Hydroxylionen ist bereits in einer früheren Abhandlung über Arylhydroxylamine die Rede gewesen[3]); sie ist wohl die Ursache des Ausbleibens der Chinol-

[1]) Der letzte Rest im Vacuum über Schwefelsäure.

[2]) Die Langsamkeit des Erstarrens beruht vielleicht darauf, dass zunächst flüssiges Mesitylchinolhydrat entsteht, das sich allmählich in das feste Anhydrid verwandelt: vgl. die folgende Mittheilung von Bamberger und Brady: Ueber Xylochinol.

[3]) Diese Berichte 33, 118.

bildung bei Gegenwart von Aetzlauge: letztere Reaction wird eben vom Oxydationsprocess überholt.

Mesitylchinol scheidet sich aus verdunstendem Petroläther in weissen, flachen, glasglänzenden Nadeln von eisblumenartigem Aussehen ab: es schmilzt bei 45.5—46° und wird von den üblichen organischen Solventien, Petroläther ausgenommen, schon in der Kälte sehr leicht gelöst; dieses Solvens nimmt in der Wärme reichliche Substanzmengen auf, scheidet aber den grössten Theil beim Erkalten wieder ab. Wasser, welches die Krystalle des Mesitylchinols eigenthümlicher Weise zunächst verflüssigt, löst es in der Kälte ziemlich leicht, in der Hitze spielend.

Concentrirte petrolätherische Lösungen setzen die Substanz in der Regel als wasserhelles, erst sehr allmählich erstarrendes Oel ab.

Aetzlaugen nehmen Mesitylchinol reichlicher auf als destillirtes Wasser — ein Zeichen, dass dasselbe schwach saure Eigenschaften besitzt.

Mesitylchinol zersetzt sich bei längerer Belichtung; mit Wasserdämpfen ist es — wenn auch langsam — flüchtig. Concentrirter Schwefelsäure ertheilt es eine kirschrothe Farbe. Beim Erwärmen mit Eisenchlorid entwickelt sich bald intensiver Geruch nach Chinon. Fehling's Lösung wird — in Folge der unten näher zu beschreibenden Umlagerung zu Cumohydrochinon — erst beim Erwärmen reducirt, wobei wiederum intensiver Cumochinongeruch auftritt. Sodahaltiges Kaliumpermanganat wird momentan entfärbt.

Setzt man zur wässrigen Lösung des Mesitylchinols einen Tropfen verdünnter Natronlauge, so tritt in der Kälte keine, oder doch kaum sichtbare Aenderung ein; beim Kochen wird die Flüssigkeit erst gelb und dann unter Entwickelung starken Chinongeruchs sehr bald — je nach der Menge des zugesetzten Alkalis — dunkel braunroth oder bräunlich violetroth; beim Ansäuern wird die erkaltete Lösung gelb und trüb, um auf Zusatz von ganz wenig Lauge einen deutlich violetrothen Farbenton anzunehmen. Diese (die Anwesenheit von Luft voraussetzende) Farbreaction beruht auf der Umlagerung zu Cumohydrochinon, welches gegenüber Lauge und Luft dieselbe Erscheinung zeigt. Vom Verhalten des Mesitylchinols gegen Säuren ist weiter unten die Rede.

Bezüglich der Analyse ist zu bemerken, dass das prachtvoll krystallisirte, scharf und richtig schmelzende Präparat zunächst sehr geringe (nur quantitativ sicher nachweisbare) Mengen Stickstoff enthielt, welche sich erst durch häufig wiederholtes Umkrystallisiren aus Petroläther entfernen liessen und möglicher Weise einer anfänglichen Beimengung von Mesitylimidochinol zuzuschreiben sind[1]).

[1]) Vgl. die Mittheilung über Arylhydroxylaminumlagerung im gleichen Heft (S. 3600).

0.1224 g Sbst.: 0.3185 g CO_2, 0.0876 g H_2O. — 0.1893 g Sbst.: 0.4936 g CO_2, 0.1349 g H_2O.

$C_9H_{12}O_2$. Ber. C 71.05, H 7.90.
Gef. » 70.96, 71.11, » 7.95, 7.92.

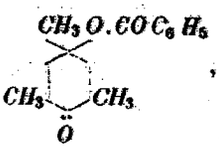
Wie sich auf Grund der kryoskopischen Untersuchungen von Auwers[1]) vorhersehen liess, zeigt die Mesitylchinolmolekel in Benzollösung eine mit der Concentration zunehmende Neigung zur Association:

Kryoskopische Molekular-Gewichtsbestimmung.

Benzol = 14.71. K = 50.

Sbst. in g	δ	M gef.	M ber.
0.1507	0.295°	178.7	152
0.3005	0.529°	193.1	
0.4540	0.730°	211.4	

Benzoyl-Mesitylchinol,



bildet sich in fast quantitativer Menge beim Schütteln des Chinols mit Benzoylchlorid und Natronlauge.

Stark lichtbrechende (anscheinend monosymmetrische), glasglänzende Prismen mit klinodomatischen Flächen von augitähnlichem Habitus. Schmp. 128.5°. In Alkohol und siedendem Ligroïn leicht, in kaltem Ligroïn schwer, in Wasser garnicht löslich. Concentrirte Schwefelsäure nimmt die Krystalle mit kirschrother Farbe auf.

0.1249 g Sbst.: 0.3439 g CO_2, 0.0702 g H_2O. — 0.1218 g Sbst.: 0.3356 g CO_2, 0.0689 g H_2O.

$C_{16}H_{16}O_3$. Ber. C 75.00, H 6.25.
Gef. » 75.09, 75.14, » 6.25, 6.29.

Da kryoskopische Bestimmungen (in Benzol) beim Mesitylchinol selbst keine Auskunft über das Molekulargewicht gaben, wurden dieselben beim Benzoylderivat mit dem gewünschten Erfolg wiederholt.

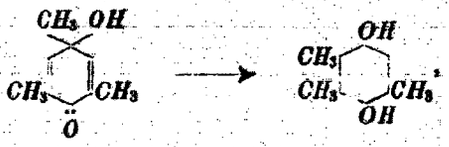
Benzol = 20.94. K = 50.

Sbst. in g	δ	M gef.	M ber.
0.1200	0.117°	244.9	256
0.2802	0.266°	251.5	
0.4006	0.386°	247.7	

[1] Zeitschr. f. phys. Chem. 18, 595; 21, 337.

Die

Umlagerung des Mesitylchinols in Cumohydrochinon[1]),



erfolgt sowohl beim Erwärmen mit Alkalien wie mit Mineralsäuren; Letztere bewirken aber gleichzeitige starke Verharzung.

0.3 g Mesitylchinol wurden mit etwa 15 ccm normaler, luftfreier Natronlauge unter beständigem Durchleiten von Wasserstoff eine Stunde auf dem Dampfbade erwärmt, nach welcher Zeit die Isomerisation beendet war. Die erkaltete Lösung gab nach dem Ansäuern an Aether ätherend die zu dem Versuch verwandte Quantität eines krystallisirenden Körpers ab, welcher den Schmelzpunkt, sowie alle übrigen Eigenschaften des von Noelting und Baumann beschriebenen Cumohydrochinons zeigte[2]). Zum Zwecke der Analyse wurde das Präparat theils sublimirt, theils aus kochendem Wasser umkrystallisirt.

0.1469 g Sbst.: 0.3827 g CO_2, 0.1029 g H_2O.

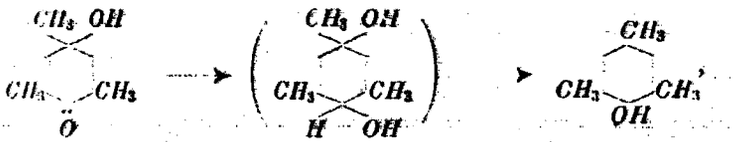
$C_9H_{10}(OH)_2$. Ber. C 71.05, H 7.90.

Gef. » 71.05, » 7.78.

Bei zweistündigem Kochen von 0.5 g Mesitylchinol mit 18 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 15 Gew.-Theile) im Kohlensäurestrom entstand ebenfalls das bei 168° schmelzende Cumohydrochinon, aber nur in geringer Menge, da der grösste Theil des Ausgangsmaterials verharzte; nebenher liess sich ein wenig Mesitol (mittels Wasserdampf) isoliren; dem Geruch nach zu urtheilen, hatte sich auch Cumochinon gebildet.

Das Mesitol verdankt seine Entstehung offenbar der

Reduction des Mesitylchinols[3]),



welche so leicht (mittels Zink und Salmiak, schwefliger Säure, Ferrosulfat und Soda u. s. w.) von Statten geht, dass die Reaction bei dem

[1]) Ueber diesen Process vergleiche die Mittheilung über Arylhydroxylaminumlagerung im gleichen Heft (S. 3600).

[2]) Diese Berichte 18, 1152. Wir fanden den Schmelzpunkt 1° niedriger wie diese Autoren, nämlich bei 168°.

[3]) Vgl. die Mittheilung über Arylhydroxylaminumlagerung im gleichen Heft.

intensiven Geruch des Mesitols zur Auffindung selbst winziger Mengen von Mesitylchinol vorzüglich geeignet ist.

Nachdem 0.7 g des Letzteren mit 0.5 g Chlorammonium, 2 g Zinkstaub und 20 ccm Wasser 20—30 Minuten erwärmt waren, erhielt man aus der erkalteten Lösung beim Ausäthern 0.5 g direct fast reines, bei 68—69° schmelzendes Mesitol. Einmal mit Dampf destillirt, schmolz es constant bei 70°. Eine Analyse war überflüssig, da es mit einem Sammlungspräparat scharf identificirt wurde.

Das Mesitylchinol ist so schwer zugänglich, dass wir die Untersuchung desselben an diesem Punkt abgebrochen haben.

Zürich. Analyt.-chem. Laborat. d. eidgenöss. Polytechnicums.

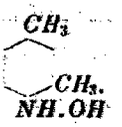
---

612. Eug. Bamberger und F. Brady: Ueber 2,4-Dimethylphenylhydroxylamin und über 2,4-Dimethylchinol.

(Eingegangen am 22. December.)

Die Darstellung der in der Ueberschrift bezeichneten Hydroxylaminbase erfordert, wenn man auf einigermaassen befriedigende Ausbeute rechnen will, die peinlichste Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen, auf deren Ermittelung wir wochenlange Arbeit verwenden mussten; anscheinend ganz geringfügige Aenderungen in der Arbeitsweise können die Ausbeute um 50 pCt. (oder noch mehr) des normalen Werthes herabdrücken.

Darstellung des 2.4-Dimethylphenylhydroxylamins,



Die Lösung von 10 g ganz reinem, asymmetrischem *m*-Nitroxylol in 25 ccm gewöhnlichem Alkohol wird mit 10 ccm doppelt-normaler wässriger Salmiaklösung versetzt und auf 65 — 70° erhitzt. Darauf entfernt man die Flamme und fügt ohne äussere Wärmezufuhr unter *möglichst heftigem, ununterbrochenem* Schütteln 16 g Zinkstaub in Portionen von 1.5—2 g im Verlauf von 14 Minuten hinzu; ein den Kork des Schüttelgefässes durchsetzendes Thermometer erlaubt es, den Process so zu reguliren, dass die Temperatur von selbst andauernd auf 65—70° bleibt. Sollte diese Grenze einmal überschritten werden, so kühle man *sehr vorsichtig* mit einigen Tropfen kalten Wassers; es ist nicht ganz leicht, die einmal zu stark abgeschwächte Reaction wieder in den richtigen Gang zu bringen. Sobald die Temperatur auf 65° gesunken ist, beuge man durch rechtzeitigen Zinkzusatz oder auch durch gesteigerte Energie des Schüttelns einem weiteren Temperaturabfall vor.

Nach beendigtem Metalleintragen wird noch zwei Minuten bei 65 — 70° umgeschwenkt, dann rasch an der Pumpe gekühlt, auf einer Porcellannutsche von Zinkschlamm scharf abgesaugt und mit wenig warmem Alkohol nachgewaschen. Das Filtrat scheidet, unter flüssigem Umrühren in ein 100 g betragendes Gemisch von Eis und Wasser gegossen, das Xylylhydroxylamin als ein beim Reiben schnell krystallinisch erstarrendes Oel aus. Nach viertelstündigem Stehen werden die gelblichen Krystalle abgesaugt, mit Eiswasser ausgewaschen, auf Thonplatten getrocknet, mit etwas warmem Petroläther gründlich verrieben und nach dem Erkalten nochmals abgenutscht; die Behandlung mit Petroläther ist nöthigenfalls zu wiederholen. Das zurückbleibende Xylylhydroxylamin ist schneeweiss und zeigt den richtigen Schmelzpunkt. Gewicht 3.5—4 g.

Leichter ist die Reduction grösserer Mengen Nitroxylol, da man in diesem Fall die Temperaturregulirung mehr in der Gewalt hat. Vorschrift für 50 g:

Man löse sie in 100 ccm Alkohol, füge 50 ccm doppeltnormaler wässriger Salmiaklösung hinzu, erwärme auf 60—65°, trage ohne weitere Wärmezufuhr unter den oben angegebenen Vorsichtsmaassregeln innerhalb 25 Minuten 65 g Zinkstaub ein und schüttle nachher noch 5 Minuten weiter. Die Temperatur bleibe andauernd innerhalb der genannten Grenzen. Nachdem der Zinkbrei zunächst mit etwas warmem Alkohol gewaschen ist, wird er gründlich mit Aether ausgelaugt; der besonders aufgefangene ätherische Ablauf wird grösstentheils durch Destillation vom Lösungsmittel befreit und dann mit dem Hauptfiltrat vereinigt. Letzteres ist in 400 g Eis + Wasser einzurühren und nach obigen Angaben weiter zu verarbeiten. Ausbeute 15 — 20 g reines Product [1]).

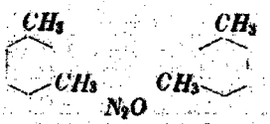
Bei der Reduction von 100 g Nitroxylol wird unter Verwendung der doppelten Menge sämmtlicher Materialien ebenso verfahren, wie bei der Verarbeitung von 50 g, nur betrage die Zeit des Zinkeintragens 35 Minuten; diejenige des nachherigen Weiterschüttelns ist wiederum 5 Minuten. Ausbeute an reinem Xylylhydroxylamin 39 g [1]). Will man es umkrystallisiren, so versetze man seine recht concentrirte Benzollösung mit Petroläther oder man löse es in der vierfachen Menge siedenden Ligroïns auf; beim Erkalten scheidet es sich sehr reichlich aus.

Als Nebenproducte entstehen as. *m*-Xylidin und das gleich zu beschreibende Azoxyxylol.

[1]) Man wird die Ausbeute zweifellos noch erheblich verbessern können; wir haben von entsprechenden Versuchen aber zunächst Abstand genommen, da wir zur Ausarbeitung der im Text empfohlenen Methode bereits unverhältnissmässig viel Zeit aufgewendet hatten.

Asymmetrisches Metaxylylhydroxylamin bildet weisse, glänzende Blättchen, welche in einem auf 50° vorgeheiztem Bad bei 64.5°[1]) schmelzen, in den üblichen organischen Solventien, ausser Petroläther und Ligroïn, schon in der Kälte leicht löslich sind und die allgemeinen Eigenschaften der Xylylhydroxylamine zeigen.

1-Azoxy-2.4-Xylol,



entsteht zugleich mit Wasserstoffsuperoxyd und sehr geringen Mengen asymmetrischen Xylidins zu etwa 82 pCt. der theoretischen Ausbeute bei andauerndem Luftdurchleiten durch eine Lösung bezw. Suspension von 2.4-Dimethylphenylhydroxylamin (8 g) in Wasser (800 ccm). Bildet sich ferner sehr rasch beim Vermischen warmer alkoholischer Lösungen des genannten Hydroxylamins und des 2.4-Dimethylnitrosobenzols, $C_6H_3.(\overset{4}{C}H_3)(\overset{2}{C}H_3)(\overset{1}{N}O)$.

Stark glänzende, hellgelbe, bei 76—76.5° schmelzende Nadeln oder (aus verdunstendem Aether) wasserhelle, intensiv glasglänzende, dicke Krystallplatten. In Aether, Aceton, Benzol spielend, in heissem Alkohol und Petroläther sehr leicht, in kaltem Alkohol ziemlich schwierig und in kaltem Petroläther ziemlich leicht löslich.

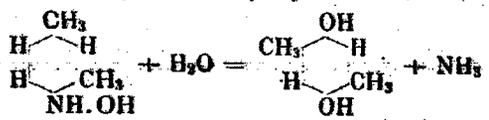
Concentrirte Schwefelsäure nimmt die Krystalle mit dunkelbraunrother, auf Zusatz von etwas Wasser in schmutziges und trübes Braunviolet übergehender Farbe auf.

0.1597 g Sbst.: 0.4422 g CO_2, 0.1052 g H_2O.

$C_{16}H_{18}N_2O$. Ber. C 75.59, H 7.08.
Gef. » 75.52, » 7.32.

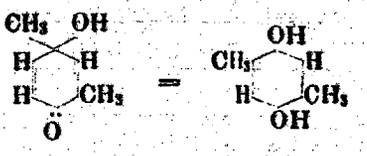
Die Einwirkung heisser verdünnter Schwefelsäure auf 2.4-Dimethyl-Phenylhydroxylamin

verläuft zur Hauptsache — von der reichlichen Harzbildung abgesehen — unter Bildung von Paraxylohydrochinon,



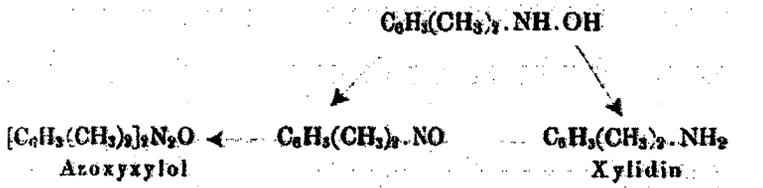
[1]) v. Pechmann und Nold (diese Berichte 31, 560) fanden 66°. Die von ihnen angegebene (auch von uns einmal benutzte) Darstellungsmethode ist nicht genau genug ausgearbeitet, um in Bezug auf quantitativ befriedigende Ausbeute einen sicheren Erfolg zu garantiren. Gerade bei der Darstellung des 2.4-Dimethylphenylhydroxylamins kommt es auf die unscheinbarsten Kleinigkeiten an, daher die Ausführlichkeit unserer Textvorschrift.

welches, wie der unten folgende Versuch zeigt, durch Isomerisation zunächst erzeugten 2.4-Dimethylchinols [1]) entsteht:



Neben dem Xylohydrochinon finden sich kleinere Mengen asymmetrisches *m*-Xylidin, $C_6H_3(\overset{4}{C}H_3)(\overset{3}{C}H_3)(\overset{1}{N}H_2)$, wenig Azoxyxylol (dem vielleicht etwas Azoxylol beigemengt ist), geringe Quantitäten eines mit Dampf kaum flüchtigen, basischen Oeles und Spuren von 2.4-Dimethylchinol und Amidoxylenol, $C_6H_3(\overset{5}{C}H_3)(\overset{3}{C}H_3)(\overset{4}{N}H_2)(\overset{1}{O}H)$.

Das Xylidin dürfte zum Theil der Reaction



entstammen, zum Theil aber als Product der Reduction intermediär erzeugten Dimethylimidochinols [2]) aufzufassen sein:



10 g asymmetrisches *m*-Xylylhydroxylamin wurden mit 200 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:10 Vol.) 20 Min. auf kochendem Wasserbad digerirt; bereits nach 10 Minuten war kein Hydroxylamin mehr nachweisbar. Die kochende Lösung wurde vom dunkelbraunen Oel abfiltrirt und mit dem zum Auswaschen des Letzteren verwendeten heissen Wasser vereinigt. Rückstand O.

Die erkalteten, mit 35 ccm doppeltnormaler Schwefelsäure stärker angesäuerten Filtrate gaben nach erschöpfendem (12-maligem) Aus-

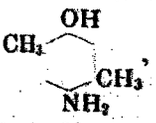
[2]) Vergl. die im gleichen Heft (S. 3600) befindliche Abhandlung: »Mechanismus der Umlagerung von Arylhydroxylaminen in Amidophenole«.

äthern einen Extract, welcher 4 g einer fast ausschliesslich aus Paraxylohydrochinon bestehenden Krystallmasse hinterliess. Durch warmen Petroläther liess sich ihr ein wenig Paraxylochinon (nach einmaliger Krystallisation aus Wasser constant bei 123° schmelzend) und Spuren des sogleich zu beschreibenden Dimethylchinols entziehen; das Xylochinon ist natürlich durch Oxydation des Xylohydrochinons entstanden.

Dieses selbst liess sich, nachdem es aus ganz verdünnter schwefliger Säure umkrystallisirt war, an der Hand eines Vergleichspräparates durch den Schmelzpunkt von 212° und das Verhalten gegen lufthaltige Aetzlauge so sicher identificiren, dass es nicht analysirt zu werden brauchte.

Die wässrig-schwefelsaure, von der eben erwähnten ätherischen abgetrennte, reichlich Ammoniak enthaltende Schicht, gab — stark mit Natron übersättigt — an Aether 1.5 g eines basischen Oeles ab, welches deutliche Chinolreaction zeigte (s. unten) und daher nochmals in Salzsäure gelöst wurde, damit durch Ausäthern dieser sauren Lösung zunächst die sehr kleinen Chinolmengen weggeschafft werden konnten. Nach dieser Operation wieder regenerirt, erwies sich das Oel als ein Gemisch einer mit Dampf nicht flüchtigen und einer leichtflüchtigen Base; erstere (0.2 g) musste wegen Substanzmangel ununtersucht bleiben, letztere liess sich in Form der schön krystallisirenden Acetylverbindung vom Schmelzpunkt 129 — 130° leicht als asymmetrisches Metaxylidin agnosciren.

In der wässrig-alkalischen, nach Entfernung der beiden Basen hinterbliebenen Schicht fand sich 2.5-Dimethyl-Paraamidophenol,

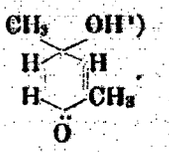


zu wenig, um rein isolirt werden zu können, aber immerhin an seinen Farbreactionen und der Fähigkeit zur Bildung von Xylochinon scharf erkennbar; es wurde der alkalischen Lösung durch Aether entzogen, nachdem dieselbe schwach angesäuert und wieder mit Soda alkalisirt war. Ein ganz geringer Theil des Amidoxylenols war übrigens auch in das oben erwähnte »basische Oel, 1.5 g« übergegangen.

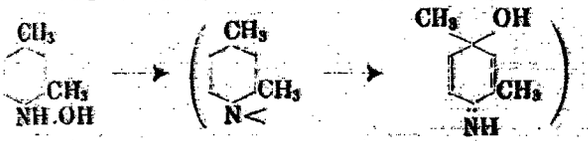
Der Filterrückstand O bestand überwiegend aus Harz; Petroläther entzog ihm 0.4 g eines krystallinischen Körpers, welcher, durch fractionirte Dampfdestillation gereinigt, annähernd den Schmelzpunkt des Azoxyxylols annahm, mit dessen Eigenschaften er auch im Uebrigen übereinstimmte; dasselbe schien von kleinen Mengen Azoxylol begleitet zu sein.

Einwirkung kalter, verdünnter Schwefelsäure auf 2.4-Dimethyl-Phenylhydroxylamin.

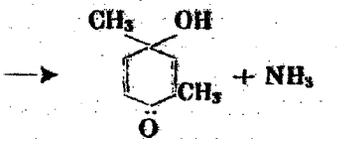
2.4-Dimethylchinol,



Der Vorgang ist im Wesentlichen durch folgende Formelreihe wiederzugeben[2]):

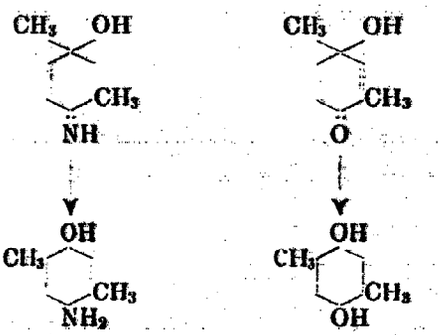


Dimethylimidochinol



Dimethylchinol.

Beide Substanzen lagern sich bei der Operation, durch welche sie erzeugt werden, in ganz geringem Betrag um, das intermediär entstehende Imidochinol zum Amidoxylenol, das Chinol zum Xylohydrochinon:



Das Amidoxylenol trifft man stets nur spurenweise an; es ist daher besten Falls[3]) an seinen Farb- und Geruchs-Reactionen nachweis-

[1]) Ueber die Bezeichnung vgl. die im gleichen Heft befindliche Mittheilung von Bamberger und Rising über Mesitylhydroxylamin (S. 3624).

[2]) Vgl. die im gleichen Heft befindliche Abhandlung über Umlagerung von Arylhydroxylaminen (S. 3609).

[3]) Oefters war auch das nicht möglich.

bar; das Xylohydrochinon entsteht zwar in etwas grösserer Menge, oxydirt sich aber (vielleicht erst während des Aufarbeitens) fast vollständig zum Paraxylochinon, sodass es nur in Form des Letzteren isolirt werden kann.

Ausser Dimethylchinol, Spuren von Amidoxylenol und Xylochinon finden sich unter den Producten der Einwirkung von Schwefelsäure auf Xylylhydroxylamin — in dem oben erörterten Sinne entstehend — Azoxy-2.4-Xylol und asymmetrisches Metaxylidin vor. Letzteres begleitet von winzigen Mengen einer dampfunflüchtigen Base, deren Natur unaufgeklärt blieb.

In gleicher Weise wie verdünnte Schwefelsäure wirkt eine Lösung von Aluminiumsulfat.

Mit beiden Agentien haben wir zur Ermittelung des Optimums der Chinolausbeute zahlreiche vergleichende Versuche ausgeführt, in welchen Temperatur-, Mengen- und Zeit-Verhältnisse in verschiedener Weise variirt wurden; es gelang schliesslich, die anfängliche, nur 18 pCt. betragende Ausbeute an reinem Chinolhydrat auf fast 60 pCt. zu steigern. Dies erreicht man bei folgender Arbeitsweise:

35 g asymmetrisches Metaxylylhydroxylamin werden in eine durch Kohlensäure entlüftete und auf 15° abgekühlte Mischung von 17.5 g concentrirter Schwefelsäure und 350 g Wasser eingetragen und der Wirkung dieser Agentien in einer mit Kohlendioxyd gefüllten und luftdicht verschlossenen Flasche 8—10 Tage bei hoher Zimmerwärme (22—25°) überlassen; die Temperatur ist von grossem Einfluss auf die Reactionsdauer[1]), welche beispielsweise bei 0° 4—5 Wochen beträgt. Das Xylylhydroxylamin wird so rasch von der Säure angegriffen, dass es nicht Zeit findet, sich klar aufzulösen und die Flüssigkeit bereits vor dem Zusatz der letzten Portionen in eine durch Azoxyxylolbildung bedingte Emulsion verwandelt ist.

Nach der angegebenen Zeit wird die intensiv nach Xylochinon riechende, dunkel gefärbte Lösung von dem krystallinischen, harzdurchsetzten Niederschlag N abfiltrirt, mit dem zum Auslaugen desselben benutzten, kochenden Wasser vereinigt und nach dem Zusatz einer erkalteten Mischung von 4 g englischer Schwefelsäure und 4 g Wasser so oft ausgeäthert (50—60 Mal), bis eine Probe sich durch die Zinkreaction (s. unten) als chinolfrei erweist. Der mit Chlorcalcium getrocknete Extract hinterlässt nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels ein in wenigen Tagen fast vollständig erstarrendes, aus Dimethylchinol und äusserst geringen Mengen Xylochinon be-

[1]) Darunter ist die Dauer der Chinolbildung verstanden; das Xylylhydroxylamin ist, wie die Eisenchloridreaction zeigt, sehr bald zerstört (bei 0° schon nach 18 Stunden oder noch früher), aber der Uebergang des Imidochinols in Chinol erfordert längere Zeit.

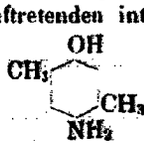
stehendes Oel[1]); zur Entfernung des Letzteren treibt man einige Minuten einen Dampfstrom durch das Gemisch, welcher glänzende, gelbe, constant bei 123° schmelzende Nadeln — reines Paraxylochinon — mit sich führt.

Handelt es sich nur um die Darstellung des Chinols, so ist die Beseitigung des Xylochinons unnöthig; man saugt in solchem Fall den Aetherrückstand von allfällig noch beigemischtem Oel ab, nimmt denselben in wenig kochendem Wasser auf, entfärbt (nicht zu kurze Zeit) mit Thierkohle und lässt erkalten; das Chinol — oder richtiger sein Hydrat — krystallisirt alsdann in völlig farblosen, glänzenden Prismen; aus der wässrigen Mutterlauge lassen sich durch systematisches Einengen auf dem Wasserbad und Abkühlenlassen (wobei die Behandlung mit Kohle eventuell zu wiederholen ist) weitere Mengen prächtiger, ganz farbloser Krystalle gewinnen; das allerletzte, nur wenige Cubikcentimeter betragende Filtrat wird zur Trockne gebracht und der Rückstand aus etwas siedendem Ligroïn umkrystallisirt. Ausbeute an chemisch reinem Dimethylchinolhydrat 22 g, d. h. nahezu 60 pCt. der Theorie.

Die wässrig-schwefelsaure Lösung, aus welcher das Chinol gewonnen wurde, enthält neben viel Ammoniak asymmetrisches Metaxylidin und sehr geringe Mengen einer bei der Wasserdampfdestillation zurückbleibenden Base. Ersteres — im Betrage von reichlich 6 g — wurde durch den Siedepunkt von 210—213° und in Form seiner wohlkrystallisirten Acetylverbindung vom Schmp. 129 - 130° identificirt. Analyse der Letzteren:

0.1349 g Sbst.: 0.3627 g CO_2, 0.0997 g H_2O. — 0.0532 g Sbst.: 4.22 ccm N (22°, 724 mm).

$C_{10}H_{13}NO$. Ber. C 73.62, H 7.98, N 8.58.
Gef. » 73.33, » 8.27, » 8.48.

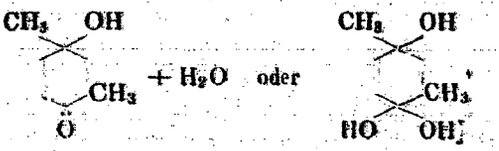
In der schliesslich verbleibenden, ätzalkalischen Lösung befinden sich noch Spuren eines Körpers, welcher auf Grund seines Verhaltens gegen alkalisches α-Naphtol und Luft (blaues Indophenol) und wegen des beim Erwärmen mit Eisenchlorid auftretenden intensiven Chinongeruchs wahrscheinlich als Amidoxylenol,  , anzusprechen ist.

Der ursprünglich abfiltrirte Niederschlag N besteht aus einem Gemisch von etwas Harz, Azoxyxylol und anscheinend wenig Azo-

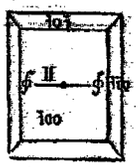
[1]) Aus welchem durch heisses Wasser noch 0.4 g Dimethylchinol ausgezogen werden konnten.

xylol; in kochender, alkoholischer Lösung einige Zeit mit Thierkohle behandelt, liefert er hellgelbe, glänzende, breite Nadeln, durch ihren Schmelzpunkt von 76—76.5° und alle übrigen Eigenschaften als das oben beschriebene Azoxyxylol, $C_6H_3(CH_3)(CH_3).N_2O.C_6H_3(CH_3)(CH_3)$, gekennzeichnet. Seine Menge betrug 2.5 g.

2.4-Dimethylchinolhydrat,



krystallisirt in glänzenden, farblosen, rhombischen Prismen vom Schmp. 53—54° (corr.), deren Formen Hr. Prof. Grubenmann in nebenstehender Figur wiedergegeben hat.



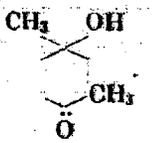
Es ist spielend leicht in kochendem Wasser und ziemlich schwer in kaltem löslich; zum Umkrystallisiren nehme man 3 g des Ersteren auf 1 g Chinol. Fünfmalige Extraction mit Aether, welcher es leicht löst, war ausreichend, um einer Lösung von 0.2 g Chinolhydrat in 100 ccm Wasser alle Substanz zu entziehen.

0.1745 g Sbst.: 0.3929 g CO_2, 0.1220 g H_2O.

$C_9H_{12}O_3$. Ber. C 61.53, H 7.69.
Gef. » 61.40, » 7.76.

Das Chinolhydrat wurde analysirt, nachdem die gepulverten Krystalle trocken gepresst waren und kurze Zeit (½ Stunde) an der Luft verweilt hatten.

2.4-Dimethylchinol.



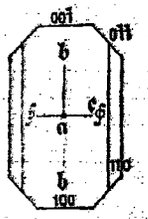
Auf Thon aufbewahrt, verliert das Hydrat — besonders schnell im Vacuum über Schwefelsäure — allmählich ein Molekül Wasser, indem zugleich sein Schmelzpunkt um 20° steigt.

1.3325 g gaben in 24 Vacuumstunden 0.1619 g Wasser ab, um nun gewichtsconstant zu bleiben: dabei ging der Schmelzpunkt von 53—54° auf 73—73.5° hinauf.

$C_9H_{12}O_3 - H_2O$. Ber. H_2O 11.71. Gef. H_2O 11.54.

Auch beim Umkrystallisiren aus kochendem Ligroïn anhydrisirt sich das Chinolhydrat, wie man an der durch Tröpfchenbildung bedingten Trübung des Lösungsmittels und ebenso am Schmelzpunkt

der beim Erkalten anschiessenden Krystalle sehen kann. Vier Tage an der Luft liegend, änderte das Anhydrid weder Schmelzpunkt noch Gewicht; an künstlich feucht gehaltener Luft dagegen zog es unter Erniedrigung des Schmelzpunktes ziemlich rasch Wasser an und zwar viel mehr als einer Molekel entspricht. Chinolhydrat ist also hygroskopisch.



2 4-Dimethylchinol stellt glasglänzende, farblose, bei 73—73.5° (corr.) schmelzende Prismen dar, welche nach Messungen von Hrn. Prof. Grubenmann dem rhombischen System angehören und die aus beifolgender Zeichnung ersichtlichen Flächen zeigen.

Es löst sich spielend in kochendem, ziemlich schwierig in kaltem Wasser, leicht in kochendem, schwer in kaltem Ligroïn, leicht in Benzol, Alkohol, Aceton, Aether und schwierig in Petroläther selbst bei Siedetemperatur.

Es ist schon bei 100° merklich flüchtig: 1.56 g verloren während einer Stunde 0.28 g; auch mit Wasserdampf geht es — obwohl nur langsam — über.

0.1124 g Sbst.: 0.2867 g CO_2, 0.0714 g H_2O.

$C_8H_{10}O_2$. Ber. C 69.56, H 7.24.
Gef. » 69.56, » 7.06.

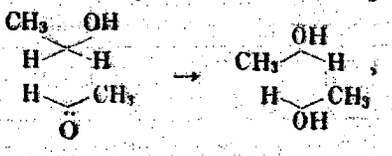
Natronlauge, welche das schwach saure Chinol viel reichlicher aufnimmt als Wasser, färbt seine Lösung in der Kälte bald schwach citronengelb, beim Erwärmen gelbbraun; kühlt man ab, so geht die Farbe (wohl in Folge reichlicheren Luftzutrittes) in Braunroth, später in intensives Violettroth über; Letzteres wird beim Ansäuern durch Gelb ersetzt, um beim Alkalisiren wieder zurückzukehren.

Diese zum Nachweis kleiner Chinolmengen brauchbare, auf der Umlagerung in Xylohydrochinon (s. unten) beruhende Natronreaction wird an Empfindlichkeit weit übertroffen durch das Verhalten des Chinols zu reducirenden Agentien, welche dasselbe in Xylenol verwandeln; eine kleine Probe einer in 5 ccm 0.0005 g Chinol enthaltenden Lösung gab — als sie nach Zusatz einiger Tropfen doppeltnormaler Salmiaklösung mit Zinkstaub erwärmt wurde — noch deutlichen Xylenolgeruch; solcher war selbst bei Verwendung eines Cubikcentimeters einer doppelt so verdünnten Lösung noch (in schwachem Maasse) wahrnehmbar.

Concentrirte Schwefelsäure nimmt Dimethylchinol mit dunkelrother Farbe auf; Wasserzusatz bewirkt Abscheidung bräunlicher Flocken. Eisenchlorid entwickelt in der Chinollösung nach kurzem Kochen den Geruch des Xylochinons. Sodahaltiges Kaliumpermanganat wird sofort entfärbt.

Die

Umlagerung des 2,4-Dimethylchinols in Paradimethylhydrochinon,

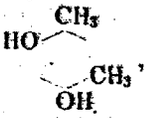


erfolgt sowohl unter der Einwirkung von Hydroxyl- wie Wasserstoffionen, anscheinend auch schon bei blosser Belichtung der Chinolkrystalle.

Umlagerung durch Alkalien.

3 g Xylochinol wurden in einer entlüfteten Mischung von 30 ccm doppeltnormaler Natronlauge und 100 ccm Wasser gelöst und unter andauerndem Durchleiten von Wasserstoff anderthalb Stunden auf siedendem Wasserbade erhitzt. Die schwach gelbbraune, harzfreie Lösung wurde im Gasstrom erkalten gelassen und angesäuert; es fiel ein grau gefärbter Niederschlag aus (0.1 g), welcher zur Entfernung von *p*-Xylohydrochinon mit wenig Wasser ausgekocht wurde. Das darin Unlösliche konnte bisher wegen Substanzmangel (es blieb etwa 0.06 g zurück) nicht untersucht werden; es stellt ein schwach graues Pulver dar, welches sich in verdünnter Lauge mit erst grünlicher, dann brauner Farbe auflöst und beim Ansäuern in bräunlich gelben Flocken wieder ausfällt; mit Eisenchlorid gekocht, entwickelt es keinen oder doch einen äusserst schwachen, kaum wahrnehmbaren Chinongeruch.

Das Filtrat jener 0.1 g gab bei erschöpfendem Ausschütteln an Aether 2.8 g einer durch und durch krystallinischen, etwas braun gefärbten, bei 160—180° schmelzenden Substanz ab, welche ganz überwiegend aus *p*-Xylohydrochinon bestand. Um einen etwaigen Gehalt

an Metaxylorcin,  , festzustellen, wurde sie mit etwa

10 ccm kaltem Wasser ausgelaugt (Rückstand B) und dieser Extract auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht. Den Trockenrückstand kochte man mit wenig Benzol, um das Filtrat des dabei ungelöst Bleibenden (C) auf *m*-Xylorcin zu prüfen; aber weder die wenigen aus dem erkaltenden Benzol anschiessenden Krystalle (die sich als reines Paraxylohydrochinon erwiesen) noch der Verdampfungsrückstand des Benzolfiltrates enthielten, wie die negativ ausfallende Prüfung mit Eisenchlorid lehrte, nachweisbare Mengen *m*-Xylorcin. Wir haben die Abwesenheit dieses Körpers deswegen mit möglichster Sorgfalt festgestellt, weil sich Xylochinol unter der Einwirkung methylalkoho-

lischer Schwefelsäure nahezu quantitativ in den Dimethyläther des *m*-Xylorcins umwandelt.

B und C erwiesen sich, nachdem sie einmal aus schweflige Säure haltigem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt waren, als reines Paraxylohydrochinon (1.4 g): weisse, glänzende, flache Nadeln vom constanten Schmp. 212—213°, mit Eisenchlorid (und ebenso mit Sauerstoff und Natron) schon in der Kälte intensiven Chinongeruch entwickelnd und mit lufthaltiger Lauge die charakteristische Farbenscala[1]) Grünbraun, Hell, Rothviolett durchlaufend. Die Krystalle wurden überdies durch directen Vergleich mit einem Sammlungspräparat identificirt.

0.170 g Sbst.: 0.4340 g CO_2, 0.1103 g H_2O.

$C_9H_{10}O_3$. Ber. C 69.56, H 7.24.
Gef. » 69.59, » 7.21.

Aus der Mutterlauge wurden durch fractionirtes Eindampfen — dabei musste wiederholt von kleinen Harzmengen kochend abfiltrirt werden — eine Reihe von Krystallisaten erzielt, in denen sicherlich noch sehr erhebliche Mengen Paraxylohydrochinon vorhanden sind, welche aber [nach den zu tiefen Schmelzpunkten von 200° (I. Fraction) resp. 180—190° (II. Fraction) zu urtheilen] auch andere Substanzen zu enthalten scheinen. Die Natur derselben festzustellen, war bisher wegen Substanzmangel nicht möglich.

Umlagerung durch Säuren.

3 g Xylochinol wurden auf kochendem Wasserbade mit 7.5 g concentrirter Schwefelsäure, welche mit 112 ccm Wasser verdünnt war, anderthalb Stunden lang im Wasserstoffstrom erhitzt. In diesem Fall tritt starke Bräunung und sehr reichliche Harzabscheidung ein. Obwohl die Luft sorgfältig ausgeschlossen wurde, bildet sich etwas *p*-Xylochinon[2]). Es entsteht so viel Harz, dass nicht mehr als 0.4 g reines Paraxylohydrochinon (Schmp. 212—213°) isolirt werden konnten. Auch in diesem Fall wurde — aber wieder mit negativem Erfolg — die Flüssigkeit nach *m*-Xylorcin durchsucht.

Die Umlagerung wird auch durch Aluminiumsulfatlösung bewirkt — aber so langsam, dass nach zweistündigem Erwärmen der grösste Theil des Chinols noch unverändert war. Harzbildung fand kaum statt.

---

[1]) Die Farbenerscheinung hängt etwas von der Menge der Lauge ab.

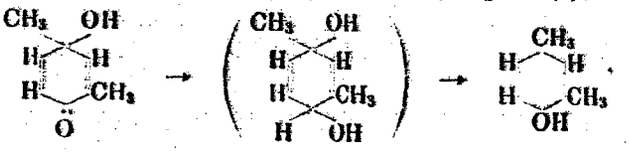
[2]) Vielleicht dadurch entstanden, dass das Xylohydrochinon durch noch unverändertes Chinol zu Xylochinon oxydirt wurde. Vgl. unten über Reducirbarkeit des Xylochinols.

Umlagerung durch Licht.

1 g feingepulvertes Dimethylchinolhydrat wurde auf dem Dach vom 15. Juni bis 25. September belichtet. Nach dieser Zeit waren die Krystalle in einen braunen, schmierigen, nach Xylenol riechenden Syrup verwandelt, in welchem kein Chinol mehr nachweisbar war. Beim Auskochen mit Wasser blieb fast die ganze Substanz als zähes Harz zurück, während ein geringer Theil in Lösung ging, welcher die Reactionen des Paraxylohydrochinons in so überzeugender Weise zeigte, dass wir an der Identität kaum zweifeln. Immerhin muss der Versuch in grösserem Maassstabe wiederholt werden, damit das Umlagerungsproduct in reinem Zustand isolirt und sicher identificirt werden kann.

Die

Reduction des 2,4-Dimethylchinols zu 2,4-Xylenol-(1),



welche wahrscheinlich[1]) in gleichartiger Weise verläuft wie bei den Zincke-Auwers'schen »Oxykörpern«[2]), wird äusserst leicht durch die verschiedenartigsten Agentien, Zink und Salmiak, schweflige Säure, Ferrosulfat und Soda u. s. w. bewirkt. Wir verfuhren beispielsweise folgendermaassen:

Eine concentrirte wässrige Lösung von 2.75 g Dimethylchinol wurde mit 40-procentiger Natriumbisulfitsolution[3]) versetzt, welche (aussalzend) die Abscheidung von Chinolkrystallen hervorruft; letztere werden, da die Reduction ziemlich rasch schon in der Kälte eintritt, nach kurzer Zeit ölig, dabei immer stärker den Geruch des Xylenols annehmend. Zur Beschleunigung säuerte man die Lösung mit Schwefelsäure an und erwärmte sie noch eine Stunde auf dem Wasserbade. Durch Aetherextraction liessen sich der erkalteten Flüssigkeit alsdann annähernd 2 g eines Oeles von intensivem Phenolgeruch entziehen, welches sich klar in Aetzlaugen löste, bei 211.4° (corr.) siedete, in wässriger Lösung durch Eisenchlorid schwach blau, in alkoholischer grün gefärbt wurde — kurz alle Eigenschaften des 2,4-Xylenols-(1) besass[4]).

[1]) Vgl. die im gleichen Heft (S. 3600) befindliche Abhandlung über Umlagerung von Arylhydroxylaminen.

[2]) Auwers, diese Berichte 32, 3443.

[3]) Eine Verbindung des Dimethylchinols mit dem Bisulfit herzustellen, gelang nicht.

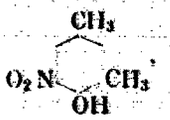
[4]) Jacobsen, diese Berichte 11, 25 und Städel, ibid. 18, 2919.

0.1482 g Sbst.: 0.4255 g CO_2, 0.1146 g H_2O.

$C_8H_{10}O$. Ber. C 78.69, H 8.20.

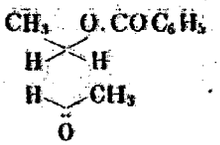
Gef. » 78.31, » 8.59.

Zum Zweck sichererer Identificirung verwandelten wir das Phenol in eisessigsaurer Lösung bei 0° mittels concentrirter Salpetersäure in ein Nitroderivat, welches erst durch Dampfdestillation, dann durch Krystallisation aus Petroläther gereinigt, gelbe Nadeln vom constanten Schmp. 71—72° bildete, genau wie es für das 6-Nitro 2,4-Xylen-1-ol,



angegeben ist[1]).

Benzoyl-2,4-Dimethylchinol,



Da es nicht rathsam ist, Dimethylchinol mit viel überschüssiger Lauge einige Zeit in Berührung zu lassen, wandten wir die Schotten-Baumann'schen Methode in folgender Weise an:

1 g Chinol wurde in 20 ccm Wasser gelöst, mit 10 Tropfen doppeltnormalem Natron und 2 Tropfen Benzoylchlorid versetzt und bis zum Verschwinden des stechenden Geruchs durchgeschüttelt (das Ende der Reaction ist auch daran erkennbar, dass sich das Benzoat zu Boden setzt); dann wurden die gleichen Mengen Lauge und Chlorid abermals hinzugefügt, wieder geschüttelt und diese Operation so oft wiederholt, bis die klare Lösung bei abermaliger Benzoylirung nichts mehr ausschied. Die körnig krystallinische Fällung wog 1.1 g.

Man löst sie in kochendem Ligroïn unter Zusatz von Thierkohle; beim Erkalten setzen sich die ersten Ausscheidungen als schweres, gelbliches Oel ab, von welchem die darüber stehende Flüssigkeit jedesmal abgegossen wird; die folgenden Parthien erscheinen direct in prächtigen Krystallen; die öligen Ausscheidungen erstarren sehr bald nachträglich. Bei nochmaligem Umkrystallisiren aus siedendem Ligroïn erhält man durch Abkühlung unmittelbar krystallisirtes Benzoat.

Langsam anschiessend, bildet dasselbe compacte, glasglänzende, wasserhelle Prismen von starkem Lichtbrechungsvermögen, welche bei 72.5—73.5° schmelzen; in siedendem Alkohol sind sie spielend, in kaltem leicht, in siedendem Ligroïn sehr leicht, in kaltem mässig leicht, in Wasser fast garnicht löslich.

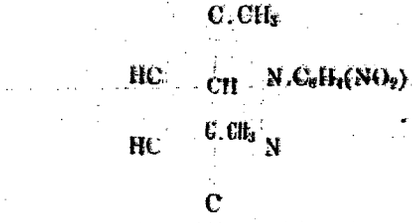
[1]) Lako, Ann. d. Chem. 182, 32.

0.1409 g Sbst.: 0.3819 g CO_2, 0.0732 g H_2O. — 0.1720 g Sbst.: 0.4672 g CO_2, 0.0903 g H_2O.

$C_{15}H_{14}O_3$. Ber. C 74.38, H 5.78.
Gef. » 73.96, 74.07, » 5.78, 5.81.

Bei Versuchen, das Benzoyldimethylchinol in der Kälte mit wasserhaltigem Eisessig und Zinkstaub oder in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam zu reduciren, liess sich die Abspaltung der Benzoylgruppe in Form von Benzoësäure nicht verhindern.

Anhydrid des 2,4-Dimethylchinol-Paranitrophenylhydrazons[1]).



Eine wässrige Lösung von Dimethylchinol (3 g) scheidet auf Zusatz von (in ganz wenig stark verdünnter Salzsäure gelöstem) Paranitrophenylhydrazin (3.3 g), je nach der Concentration mehr oder minder rasch orangerothe Nadeln (4.6 g) ab, welche den in der Ueberschrift bezeichneten Körper in fast analysenreinem Zustand darstellen; aus der Mutterlauge fallen beim Stehen weitere Mengen (0.2 g) aus. Zum Zweck der Analyse wurde das Präparat, nachdem es erst mit salzsäurehaltigem, dann mit reinem Wasser gewaschen war, aus siedendem Alkohol umkrystallisirt.

Prachtvoll diamantglänzende, dunkel orangerothe Nadeln vom Schmp. 126.5—127°.

Löslichkeit: Aceton: heiss spielend, kalt leicht. — Benzol: leicht (schon in der Kälte). — Petroläther: heiss ziemlich leicht, kalt schwer. — Ligroïn: heiss sehr leicht, kalt viel schwerer. — Alkohol: heiss mässig (etwa 1:40), kalt sehr schwer (etwa 1:500).

0.1184 g Sbst.: 0.2876 g CO_2, 0.0574 g H_2O. — 0.1 g Sbst.: 15 ccm N (15°, 716 mm). — 0.081 g Sbst.: 12 ccm N (14.5°, 724 mm).

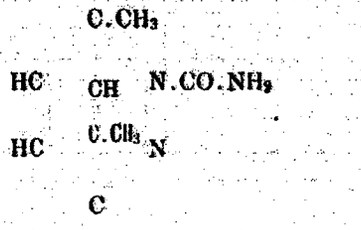
$C_{14}H_{13}N_3O_2$. Ber. C 65.89, H 5.10, N 16.47.
Gef. » 66.14, » 5.38, » 16.44, 16.47.

Im Gegensatz zu vielen *p*-Nitrophenylhydrazonen[2]) ist vorliegendes Anhydrid unlöslich in Aetzlaugen.

[1]) Theoretisches darüber in der im gleichen Heft befindlichen Abhandlung über Arylhydroxylaminumlagerungen (S. 3620).

[2]) Diese Berichte 32, 1806.

Anhydrid des 2,4-Dimethylchinol-Semicarbazons,



Eine wässrige, Natriumacetat enthaltende Lösung von Dimethylchinol (0.75 g) färbt sich auf Zusatz von salzsaurem Semicarbazid (0.7 g) bald gelb und scheidet nach einigem Stehen seideglänzende, orangerothe Blättchen ab, welche ohne weitere Reinigung constant bei 134—135° (Bad 125°) unter Zersetzung schmelzen. Sie sind kaum in Petroläther, sehr schwer in heissem und äusserst schwer in kaltem Ligroïn, sehr leicht in Aceton und siedendem Alkohol, ziemlich leicht in kaltem Alkohol und etwas schwierig in Aether löslich.

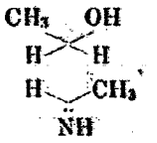
0.1267 g Sbst.: 0.2532 g CO_2, 0.0720 g H_2O. — 0.0991 g Sbst.: 21.5 ccm N (15°, 716 mm).

$C_9H_{11}N_3O$. Ber. C 61.01, H 6.21, N 23.72.
Gef. » 60.97, » 6.31, » 23.89.

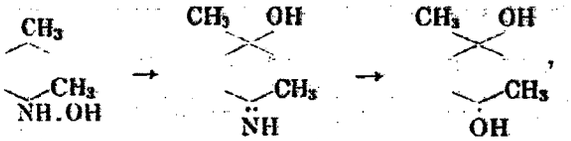
Versuche, mittels Phenylcyanat aus Dimethylchinol ein Urethan herzustellen, waren ergebnisslos.

Das

2,4-Dimethylimidochinol,



das Bindeglied[1]) zwischen dem Xylylhydroxylamin und dem Chinol:



haben wir bisher nur in unreinem Zustand kennen gelernt. Es lässt sich stets nachweisen, wenn die Einwirkung der Schwefelsäure oder des Aluminiumsulfates auf das asymmetrische Metaxylylhydroxylamin nach verhältnissmässig kurzer Zeit unterbrochen wird. Als wir beispielsweise die saure Lösung nach zweitägiger Reactionsdauer durch erschöpfendes Ausäthern vom Dimethylchinol vollständig befreit hatten,

[1]) Vgl. die Abhandlung über Arylhydroxylaminumlagerungen im gleichen Heft S. 3600).

erhielten wir neue Mengen desselben nebst Ammoniak, als die Flüssigkeit alkalisirt und in diesem Zustand einige Stunden sich selbst überlassen wurde. Dies deutet darauf hin, dass in der sauren Lösung nach erschöpfender Aetherextraction noch Dimethylimidochinol zurückgeblieben war, welches unter der Einwirkung der Lauge allmählich im Sinne der Gleichung

$$C_6H_3(CH_3)_2(OH):NH + H_2O = C_6H_3(CH_3)_2(OH):O + NH_3$$

hydrolytisch zerfiel. In einem besonderen Fall versetzten wir die schwefelsaure Flüssigkeit, welcher nach 14-stündigem Stehen sämmtliches Dimethylchinol entzogen war, mit Natronlauge und unterwarfen sie unmittelbar darauf der fractionirten Ausätherung; die allerletzten, sicherlich xylidinfreien Auszüge hinterliessen ein dickes Oel, das höchst wahrscheinlich Dimethylimidochinol enthielt, denn es verwandelte sich beim Erwärmen mit Wasser — sogar schon bei längerem Liegen an feuchter Luft — unter Ammoniakentwickelung in prächtig krystallisirtes Dimethylchinolhydrat vom Schmp. 53—54°. Eine zur Orientirung ausgeführte Stickstoffbestimmung ergab wenig mehr als die Hälfte des theoretischen Werthes (5.5 statt 10.22 pCt. N); vermuthlich lag ein Gemisch von Imidoxylochinol und Xylochinol vor.

Zürich. Anal.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

613. A. Eibner und Georg Purucker: Ueberführung von Anilverbindungen des Isovaleraldehyds in die entsprechenden, alkylsubstituirten, A. W. Hofmann'schen Aethylenbasen.

[Vorläufige Mittheil. aus d. organ.-chem. Labor. d. techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 17. December.)

Die Reduction der Gruppe .C:N gehört, wie bekannt, nicht zu den glatten Reactionen. So geht die Ueberführung der Nitrile in Amine nach Mendius[1]), wie A. W. Hofmann[2]) gezeigt hat, nicht ohne Nebenreactionen von statten. Aehnliches wurde später bei den Versuchen, die Azomethingruppe im Hydrobenzamid, Benzylidenanilin u. s. w. nach der Ladenburg'schen Methode zu reduciren, von O. Fischer[3]) und dessen Schülern beobachtet, und in neuester Zeit

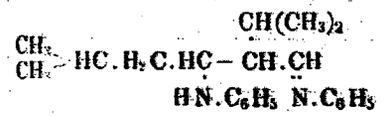
[1]) Ann. d. Chem. 121, 129.

[2]) Diese Berichte 15, 762; vergl. auch F. Krafft und A. Moye, diese Berichte 22, 812.

[3]) Ann. d. Chem. 241, 328; diese Berichte 19, 748; 20, 641 R.

begegnete Curtius[1]) Schwierigkeiten bei der Reduction des Benzalhydrazins. Im Jahre 1892 beobachtete der Eine von uns[2]), dass das dimolekulare, tertiäre Anhydrovaleraldehydanilin von E. von Lippmann und Strecker[3]) — nicht unähnlich dem Hydrobenzamid — nur bei der Reduction mit Amylalkohol und Natrium glatt gespalten und in Isoamylanilin verwandelt wird, während bei Anwendung von absolutem Aethylalkohol und Natrium der Hauptsache nach, ohne dass Spaltung der bimolekularen Base eintritt, ein bisecundäres Reductionsproduct erhalten wurde, dessen Zusammensetzung durch die Formel $(C_4H_9.CH.N{<}^{C_6H_5}_{H})_2$ ausgedrückt wurde; die Constitution desselben war damals nicht aufgeklärt worden. Im Wintersemester 1899/1900 nahm der Eine von uns in Gemeinschaft mit Hrn. stud. G. Purucker diese Arbeit wieder auf, um die erwähnte Lücke nunmehr auszufüllen.

Bei der Reduction des krystallisirten, bimolekularen und tertiären Isovaleraldehydanilins mit Aethylalkohol und Natrium erhält man, wie erwähnt, jene bimolekulare, reducirte Base als Hauptproduct, neben geringen Mengen von Isoamylanilin, Anilin und Amylalkohol, die durch Wasserdampf entfernt werden können. Die freie Base stellt ein zwischen 300—318° übergehendes, farbloses, lichtbrechendes, sehr dickes Oel von schwach schierlingartigem Geruche dar, dass bis jetzt nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Sie lieferte ein schön krystallisirtes Diacetyl- und ein Monobenzoyl-Product, welches sich nitrosiren liess, sowie ein hellgelbe Nadeln bildendes Dinitrosamin. Die Schwerlöslichkeit des salzsauren Salzes dieser Base in Alkohol und Wasser, sowie ihre grosse Beständigkeit deuteten zunächst darauf hin, dass dieselbe keine sogen. Schiff'sche Base mehr sein könne. Man konnte nun annehmen, dass bei dem erwähnten Reductionsverfahren die ursprüngliche, bitertiäre Anhydrobase sich zunächst in 2 Mol. einfacher Schiff'scher Base spalten und diese Letzteren dann durch Aldolcondensation, wie sie bei der Bildung des krystallisirten Aethylidenanilins stattfindet, zusammenträten und so zunächst der Verbindung



analog:



Aethylidenanilin v. Eckstein, nach W. v. Miller u. J. Plöchl.

[1]) Diese Berichte 33, 2459; Journ. für prakt. Chem. [2] 44, 539.
[2]) Diese Berichte 25, 2041 und Inaug.-Dissert. Erlangen 1892.
[3]) Diese Berichte 12, 72.

bildeten und diese dann durch Reduction in

$$(CH_3)_2HC.H_2C.HC(CH(CH_3)_2)-CH(HNC_6H_5)-CH_2(HN.C_6H_5)$$

übergehe.

Eine solche Auffassung schien jedoch aus dem Grunde unzulässig, weil aus dem Verhalten des Isovaleraldehyds gegen primäre aromatische Amine, welches von dem des Acetaldehyds stark abweicht, schon hervorgeht, dass er die Aldolcondensation mit solchen Basen nicht einzugehen vermag.

Die Ueberlegung, dass das erwähnte bisecundäre Reductionsproduct als wirkliches Analogon des reducirten Aethylidenanilins von W. v. Miller und J. Plöchl nach dem Verfahren von Döbner und v. Miller in α-Isobutyl-β-isopropylchinolin[1]) übergehen müsste, da diese Base in ihm schon vorgebildet erscheint, führte uns dazu, die reducirte Isovaleraldehydbase 4 Stdn. mit concentrirter Salzsäure im Wasserbade zu erhitzen. Sie blieb hierbei unverändert und konnte in fast quantitativer Ausbeute wieder gewonnen werden. Dadurch dürfte bewiesen sein, dass sie die oben angegebene Constitution nicht besitzt.

Es war nunmehr naheliegend, diese Base als ein Derivat des Aethylenanilins von A. W. v. Hofmann aufzufassen:

$$H_2C(NH.C_6H_5)-H_2C(NH.C_6H_5) \rightarrow CH(C_4H_9)(NH.C_6H_5)-CH(NH.C_6H_5)(C_4H_9)$$

Aethylenanilin von A. W. v. Hofmann. Diisobutyläthylenanilin.

Bei Condensation von 2 Mol. Aethylenbromür mit 1 Mol. Anilin erhielt bekanntlich A. W. v. Hofmann das Diäthylenanilin oder Diphenylpiperazin, $C_6H_5.N<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2\end{matrix}>N.C_6H_5$. Wenn unsere Base ein Analogon des Aethylenanilins war, so musste sie sich mit Aethylenbromür condensiren lassen. Durch zweistündiges Kochen der wasserfreien Base mit überschüssigem Aethylenbromür erhielten wir ein Condensationsproduct, welches aus Aether in weissen, seideglänzenden Nadeln vom Schmp. 121° krystallisirte. Die Verbindung ist schwer löslich in kaltem Aether und Alkohol und besitzt einen eigenartigen Geruch.

[1]) J. Spady, diese Berichte 18, 3376.

0.1375 g Sbst.: 0.416 g CO_2, 0.1340 g H_2O. — 0.1860 g Sbst.: 14.0 ccm N (18°, 710 mm). — 0.1740 g Sbst.: 13.2 ccm N (20°, 718 mm).

$C_{24}H_{34}N_2$. Ber. C 82.28, H 9.71, N 8.00.
Gef. » 82.50, » 10.02, » 8.17, 8.22.

Der Körper giebt die Ladenburg'sche [1]) Reaction auf Piperazine mit Jodkaliumwismuth in sehr schöner Weise, combinirt sich ferner mit Diazosulfanilsäure zu einem gelben Azofarbstoff [2]) und erzeugt mit Benzotrichlorid und Chlorzink ein schönes Grün.

Mit Natriumnitrit liefert die neue Base ein *p*-Nitrosoderivat, welches in gelbgrünen Nadeln krystallisirt [3]). Sie darf auf Grund der Analyse und ihrer Reactionen als Piperazinderivat aufgefasst werden und besitzt als solches die Formel:

$$C_6H_5.N<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\ CH=CH\\ C_4H_9\ \ C_4H_9\end{matrix}>N.C_6H_5\ .$$

Auf Veranlassung O. Fischer's studirte Moos [4]) vor längerer Zeit die Einwirkung von Aldehyden auf das Hofmann'sche Aethylenanilin und erhielt unter Wasseraustritt Glyoxalinderivate, welche gut krystallirende, für sich beständige, jedoch durch verdünnte Säuren leicht in die Componenten zerlegbare Körper darstellen.

Die Condensation unserer Base mit Benzaldehyd führte unter Wasseraustritt zu einem aus heissem Alkohol in tafelförmigen Krystallen vom Schmp. 109° erhältlichen neuen Körper, der auf Grund der Analyse und seiner Eigenschaften als Glyoxalinderivat angesehen werden muss:

0.1850 g Sbst.: 0.5748 g CO_2, 0.1430 g H_2O. — 0.1700 g Sbst.: 0.5280 g CO_2, 0.1410 g H_2O. — 0.1990 g Sbst.: 12.8 ccm N (17°, 718 mm).

$C_{29}H_{36}N_2$. Ber. C 84.87, H 8.73, N 6.79.
Gef. » 84.68, 84.71, » 8.95, 9.02, » 7.01.

Schon bei schwachem Erhitzen der Verbindung mit verdünnten Säuren tritt Geruch nach Benzaldehyd unter Zerlegung in die Componenten ein. Beim Erhitzen mit Salzsäure erhält man das charakteristische, schwer lösliche, salzsaure Salz der ursprünglichen, reducirten Base quantitativ zurück. Die Verbindung vom Schmp. 109° hat also sehr wahrscheinlich die Constitution:

$$\begin{matrix}H_9C_4.CH.N.C_6H_5\\ \quad\vdots\quad\ \ >CH.C_6H_5\ .\\ H_9C_4.CH.N.C_6H_5\end{matrix}$$

[1]) Diese Berichte 21, 758.

[2]) C. A. Bischoff, Farbstoffe aus Diphenylpiperazin; diese Berichte 22, 1780.

[3]) *p*-Nitrosoderivat des Diphenylpiperazins: Bischler, diese Ber. 24, 716.

[4]) Diese Berichte 20, 732.

Um zu ermitteln, ob die Umwandlung von Anilderivaten des Isovaleraldehyds in Abkömmlinge des Hofmann'schen Aethylenanilins eine allgemeine Reaction dieses Aldehydes darstelle, reducirten wir die bitertiäre Base aus *p*-Toluidin und demselben ebenfalls mit Natrium und Aethylalkohol.

Obige Base ist in diesem Laboratorium schon von Friedländer[1]) dargestellt. Die von uns ausgeführte kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung ergab für:

$(C_4H_9.CH:N.C_6H_4.CH_3)_2$: 0.1659 g Sbst.; 17.056 g Benzol; Mittel der Erniedrigung: 0.1474°.

Ber. Mol.-Gew. 350. Gef. Mol.-Gew. 345.

Die Ausbeute an reducirter Base ist etwas geringer als beim Anilinderivat. Sie stellt ein farbloses, dickes, bei ca. 270° übergehendes Oel dar. Das salzsaure Salz ist zwar in Wasser schwer, aber in Alkohol leicht löslich und krystallisirt in weissen Blättchen.

0.2850 g Sbst.: 0.1560 g AgCl, 0.2400 g Sbst.: 0.098 g AgCl.

$C_{24}H_{36}N_2.2HCl$. Ber. Cl 16.70. Gef. Cl 16.53, 16.60.

Diacetylderivat: Aus Aether grosse, glasglänzende, monokline Tafeln vom Schmp. 138°; leicht in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Petroläther löslich.

0.1545 g Sbst.: 0.4353 g CO_2, 0.1320 g H_2O; 0.1355 g Sbst.: 0.3843 g CO_2, 0.1160 g H_2O. — 0.2101 g Sbst.: 15.0 ccm N (24.5°, 715 mm).

$C_{28}H_{40}O_2N_2$. Ber. C 77.06, H 9.17, N 6.43.

Gef. » 76.85, 77.35, » 9.50, 9.51, » 6.67.

Monobenzoylproduct. Nach Schotten-Baumann dargestellt. Weisse, dünne Blättchen vom Schmp. 156°.

0.1250 g Sbst.: 0.3750 g CO_2, 0.1010 g H_2O. — 0.1400 g Sbst.: 0.4202 g CO_2, 0.1125 g H_2O. — 0.1070 g Sbst.: 6.4 ccm N (20°, 730 mm).

$C_{31}H_{40}ON_2$. Ber. C 81.58, H 8.77, N 6.14.

Gef. » 81.80, 81.89, » 8.97, 8.92, » 6.58.

Dinitrosamin. Aus Petroläther in blassgelben, nadelförmigen, aus concentrirten Lösungen in cubischen Krystallen vom Schmp. 92° erhältlich. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Petroläther.

0.1235 g Sbst.: 0.3197 g CO_2, 0.0950 g H_2O. — 0.1105 g Sbst.: 19.7 ccm N (17°, 731 mm). — 0.0830 g Sbst.: 10.25 ccm N (17°, 730 mm).

$C_{24}H_{34}O_2N_4$. Ber. C 70.24, H 8.29, N 13.66.

Gef. » 70.60, » 8.55, » 13.93, 13.75.

Dieses Nitrosamin bleibt bei Behandlung mit alkoholischer Salzsäure nach O. Fischer und Hepp unverändert.

Die durch Reduction des bitertiären Isovaleraldehyd-*p*-Toluidins mit Natrium und Aethylalkohol erhaltene neue Base ist also bisecundär und ein Analogon der aus dem Anilinderivate erhaltenen.

---

[1]) Diese Berichte 25, 2049.

Glyoxalinderivat.

Durch Stehenlassen molekularer Mengen reiner, aus dem salzsauren Salze gewonnener bisecundärer Base und Benzaldehyd bildeten sich nach 24 Stdn. von selbst grosse, derbe, tafelförmige Krystalle, die, aus heissem Alkohol umkrystallisirt, den Schmp. 154° zeigten. Das Condensationsproduct ist löslich in kaltem Aether und Benzol und nahezu unlöslich in kaltem Alkohol. Es verhält sich gegen verdünnte Mineralsäuren wie das Anilinderivat:

0.1340 g Sbst.: 0.4170 g CO_2, 0.1120 g H_2O. — 0.1400 g Sbst.: 0.4350 g CO_2, 0.1180 g H_2O. — 0.1760 g Sbst.: 10.8 ccm N (20°, 718 mm).

Ber. C 84.54, H 9.09, N 6.36.
Gef. » 84.95, 84.80. » 9.28, 9.36, » 6.65.

Die Constitution dieses Körpers ist also wahrscheinlich die folgende:

$$\begin{array}{l} C_4H_9.CH.N.C_6H_4.CH_3 \\ \quad\quad\quad\quad | \quad\quad >CH.C_6H_5\,, \\ C_4H_9.CH.N.C_6H_4.CH_3 \end{array}$$

und die bisecundäre Base $C_{24}H_{36}N_2$, aus welcher er entstand, wäre demnach Diisobutyläthylen-Paratoluidin zu nennen.

Die bimolekularen Anilverbindungen des Isovaleraldehyds scheinen, wie aus den angeführten Beispielen hervorgeht, also allgemein die Eigenschaft zu besitzen, bei der Reduction nach Ladenburg mit Aethylalkohol in Derivate der A. W. Hofmann'schen Aethylenbasen überzugehen. Denkt man sich den von Bruylants[1]) zuerst erhaltenen dimolekularen Isovaleraldehyd ähnlich dem Trioxymethylen nach der Formel

$$\begin{array}{c} C_4H_9 \\ | \\ O<CH \\ \quad\; CH>O \\ | \\ C_4H_9 \end{array}$$

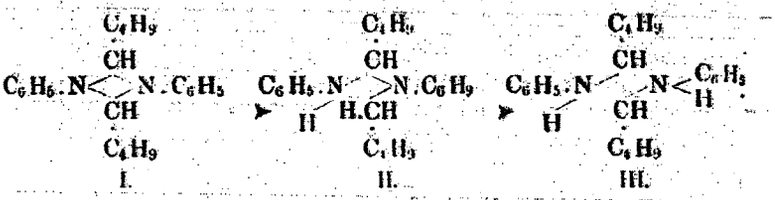
zusammengesetzt, so hat eine Anilbase desselben die Zusammensetzung:

$$\begin{array}{c} C_4H_9 \\ | \\ C_6H_5.N<CH \\ \quad\; CH>N.C_6H_5\,. \\ | \\ C_4H_9 \end{array}$$

Den Uebergang derselben in eine Allylenbase bei der Reduction kann man sich durch Oeffnung des Vierringes in Folge von Wasserstoff-

[1]) Diese Berichte 8, 414.

aufnahme und darauf folgenden Bindungswechsel, verbunden mit Wasserstoffwanderung, in folgenden Phasen vorstellen:



I. II. III.

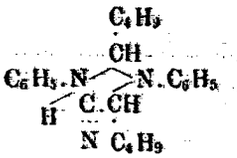
Ein Derivat der Form II glauben wir in dem von dem Einen von uns schon im Jahre 1891 erhaltenen Mononitril der bitertiären Base aus Anilin und Isovaleraldehyd erblicken zu dürfen, welches bei der Einwirkung von verdünnter Blausäure auf dieselbe entsteht und die Zusammensetzung $(C_4H_9.CH:N.C_6H_5)_2.HCN$ besitzt.

Dieses Nitril ist im Gegensatze zu dem einfachen, mit absoluter Blausäure erhältlichen, welches bei 67° schmelzende Nadeln darstellt, mit Wasserdampf nicht flüchtig und bildet grosse, glasglänzende Prismen vom Schmp. 126°.

0.2241 g Sbst.: 0.6515 g CO_2, 0.1950 g H_2O. — 0.2440 g Sbst.: 26.0 ccm N (11°, 722 mm). — 0.1340 g Sbst.: 14.5 ccm N (15°, 720 mm).

$C_{23}H_{31}N_3$. Ber. C 79.03, H 9.60, N 12.03.
Gef. » 79.21, » 9.65, » 12.13, 12.04.

Da dieses Mononitril bei der Behandlung mit Natrium und Aethylalkohol unter Abspaltung der Cyangruppe in die oben erwähnte Aethylenbase übergeht, beim Destilliren für sich aber in das Nitril $C_6H_5.NH.CH(CN).C_4H_9$ und Anilbase zerfällt, so glauben wir demselben die Formel



geben zu dürfen.

Diese Untersuchungen werden fortgesetzt, und es soll zunächst versucht werden, sowohl aus den erhaltenen Aethylenbasen, als auch aus dem polymeren Isovaleraldehyd die entsprechenden Glykole zu erhalten. Sodann sollen auch andere Polyaldehyde, wie Trioxymethylen u. s. w. und deren Anilderivate auf die Fähigkeit, die von uns gefundene, oder eine ähnliche Umlagerung zu geben, untersucht werden.

614. Martin Krüger: Ueber 1-Methylxanthin.

[Aus der medicinischen Klinik der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 20. December.)

Der von M. Krüger und G. Salomon[1]) neben Heteroxanthin (7-Methylxanthin) im menschlichen Harne gefundenen Base von gleicher Zusammensetzung wurde auf Grund ihrer Verschiedenheit von Heteroxanthin und dem von E. Fischer und Fr. Ach[2]) synthetisch dargestellten 3-Methylxanthin die Constitution des bis dahin unbekannten 1-Methylxanthins zugeschrieben. Dasselbe konnte durch Methylirung leicht in Caffeïn verwandelt werden; das hierbei zu erwartende Zwischenproduct, ein Dimethylxanthin, konnte wegen Fehlens einer geeigneten Isolirungsmethode nicht mit Sicherheit identificirt werden. Vermuthlich war es jedoch Theophyllin (1.3-Dimethylxanthin). Nachdem aber von M. Krüger[3]) gezeigt worden ist, dass Theophyllin ein in 10-procentiger Natronlauge ziemlich schwer lösliches Natriumsalz giebt, gelang es leicht, das Dimethylxanthin als Theophyllin zu erkennen.

1 g des Monomethylxanthins wurde in der für 1 Mol. berechneten Menge Normal-Natronlauge gelöst, die Lösung mit Wasser auf 10 ccm, mit Alkohol auf 20 ccm verdünnt und nach Zusatz eines Ueberschusses an Methyljodid (3 g) eine Stunde lang im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt. Der Rückstand der Flüssigkeit wurde dann in 20 ccm 10-procentiger Natronlauge gelöst und die Lösung 12 Stdn. im Eisschrank stehen gelassen, während welcher Zeit sie zu einer glanzlosen, aus mikroskopischen Prismen bestehenden Masse erstarrte. Das abfiltrirte Natriumsalz wurde durch Essigsäure zersetzt. Beim Erkalten der Lösung schied sich 0.3 g in glänzenden Prismen krystallisirendes Theophyllin aus.

0.1103 g Sbst.: bei 130° 0.0017 g H_2O; 22.29 ccm $^1/_{10}$-n.-Säure nach Kjeldahl.

$C_7H_8N_4O_2 + H_2O$. Ber. H_2O 9.09, N 28.28.
Gef. » 8.79, » 28.29.

Bezüglich der Krystallform des 1-Methylxanthins sei erwähnt, dass es am besten aus essigsaurer Lösung krystallisirt und zwar in sehr dünnen, übereinander geschichteten, 6-seitigen, seltener 4-seitigen (rhombischen) Blättchen.

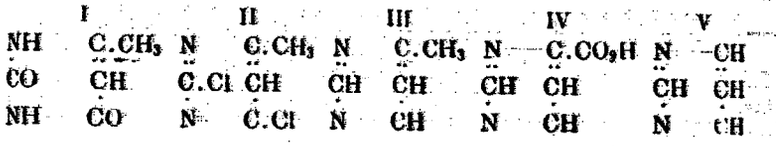
[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 24, 380 und 26, 367.
[2]) Diese Berichte 31, 1896. [3]) Diese Berichte 32, 2823.

615. S. Gabriel: Pyrimidin aus Barbitursäure.

[Aus dem I. Berl. Univ.-Laboratorium.]

(Eingegangen am 24. December.)

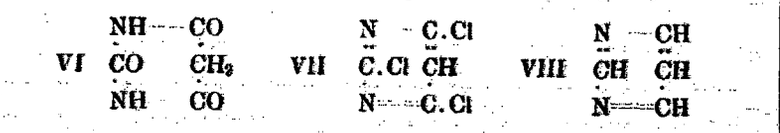
Im vorigen Jahre[1]) habe ich gemeinsam mit J. Colman die Darstellung des Pyrimidins (V) beschrieben, welche in der Weise vor sich geht, dass man Methyluracil (I) durch Phosphoroxychlorid in 4, 2, 6-Methyldichlorpyrimidin (II) verwandelt, dieses zu 4-Methylpyrimidin (III) reducirt, letzteres zur Pyrimidin-4-carbonsäure (IV) oxydirt und aus ihr durch Erhitzen die Elemente der Kohlensäure abspaltet:



Wenngleich die Ausbeuten bei den einzelnen Phasen dieser Umwandelung befriedigend genannt werden können, so ist die Gewinnung von Pyrimidin doch insofern recht umständlich, als der Weg zu ihm vom Methyluracil über drei Zwischenproducte führt.

Es schien hiernach angebracht, nach einem Verfahren zu suchen, welches schneller zum Ziele führt.

Ein solches ist im Folgenden beschrieben: es besteht darin, dass man aus Barbitursäure (VI) und Phosphoroxychlorid 2, 4, 6-Trichlorpyrimidin (VII) darstellt und dies zur gewünschten Base (VIII) reducirt:



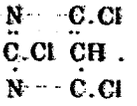
Die Ueberführung von VI in VII lässt sich mit befriedigender Ausbeute bewerkstelligen, dagegen sind bei der Umwandlung von VII in VIII vorläufig nur etwa 25 pCt. der Theorie erhalten worden.

Barbitursäure und Phosphoroxychlorid.

Während Methyluracil[2]) sowie Iminomethyluracil[3]) schon beim Kochen mit Phosphoroxychlorid nach ziemlich kurzer Zeit unter Salzsäureentwickelung gelöst und in Methyldichlorpyrimidin, bezw. dessen Amidoderivat verwandelt werden, geht Barbitursäure unter diesen Umständen nicht in Lösung, selbst wenn man das Kochen

[1]) Diese Berichte 32, 1525.
[2]) Diese Berichte 32, 2924.
[3]) Diese Berichte 32, 1533.

stundenlang fortsetzt[1]). Schloss man aber die Säure (25 g) mit 75 ccm Phosphoroxychlorid in ein Rohr ein und erhitzte sie dann im Schüttelbade etwa 1 Stunde auf 130—140°, so entstand eine trübe Lösung, die Trübung dürfte auf Verunreinigungen der angewandten rohen Barbitursäure zurückzuführen sein. Nunmehr wurde der Rohrinhalt auf 500 g zerschlagenes Eis gegossen, welches sich in einem mit Aussenkühlung versehenen starkwandigen Kolben befand. Beim Durchschütteln ging das Chlorid allmählich in Lösung, dann schieden sich gelbliche Flocken und ein schweres Oel ab, welches allmählich zu krystallinischen gelben Brocken erstarrte. Nach Zusatz von etwa 1000 g Eiswasser wurde das Ganze mit Aether ausgeschüttelt, wobei die Brocken in Lösung gingen, während ein gelblicher Schlamm unter der Aetherschicht schwamm. Letztere hinterliess beim Verdunsten auf dem Wasserbade ein schweres Oel, aus dem beim Erkalten geringe Mengen gelber Kryställchen anschossen. Sie wurden nicht weiter untersucht, sondern das Ganze mit etwas Chlorcalcium getrocknet und alsdann destillirt. Hierbei ging das Hauptproduct unter Hinterlassung eines geringen bräunlichen Rückstandes als farbloses, schweres Oel bei 213° unter 755 mm Druck über, welches in Eiswasser zu einer harten Krystallmasse vom Schmp. 21° (Thermometer in der Flüssigkeit) erstarrte. Die Substanz ist der Analyse zufolge



2, 4, 6-Trichlorpyrimidin.

0.2170 Subst.: 0.5066 AgCl.

$C_4HCl_3N_2$. Ber. Cl 58.04. Gef. Cl 57.76.

Der Dampf der Substanz greift heftig die Augen an; sie löst sich nicht merklich in Wasser, leicht in den üblichen organischen Lösungsmitteln und ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Die Ausbeute betrug 25 g, d. i. etwa 66 pCt. der Theorie. Zur

Reduction des Trichlorpyrimidins

giesst man 5 g Chlorkörper in ein Gemisch von 35 g Zinkstaub und 500 ccm heisses Wasser und kocht das Ganze am Rückflusskühler so lange als noch Oeltropfen zurückfliessen; dies hört nach etwa 1 Stunde auf. Alsdann destillirt man ab und sammelt das Destillat solange

[1]) Ebensowenig wurden Nitromethyluracil sowie Nitrouracil durch kochendes Phosphoroxychlorid gelöst. Aber unter gleichzeitiger Anwendung von Druck und Schütteln gelingt es bei bestimmten Temperaturen, die gewünschten Umsetzungen zu erzielen. Das auf diesem Wege gewonnene 4, 2, 6, 5-Methyldichlornitropyrimidin bildet den Gegenstand einer Untersuchung, über die ich demnächst mit Hr. Dr. J. Colman berichten werde.

als es auf Zusatz von Sublimatlösung feine weisse Kryställchen (ca. 2.5 g) abscheidet, die man absaugt und dann mit etwa 5 ccm einer concentrirten Natriumsulfidlösung destillirt: sind etwa 1.5 ccm Destillat übergegangen, so fügt man zu letzterem unter Kühlung festes Kali, worauf sich ein Oel an die Oberfläche hebt, welches beim Einstellen des Gefässes in Eiswasser zu einer faserigen, niedrig schmelzenden Krystallmasse erstarrt. Alle diese Eigenschaften stimmen auf das Pyrimidin. Da aber die Menge zur Bestimmung des Siedepunktes nicht ausreichte, so wurden die Krystalle mit trocknem Aether ausgeschüttelt, letzterem sodann durch Wasser entzogen und aus der wässrigen Lösung die Base als Pikrat gefällt; letzteres zeigte den richtigen Schmp. (156°). Aus der Menge des erhaltenen Quecksilberchloridpyrimidins (2.5 g), das die Formel $C_4H_4N_2.HgCl_2$ besitzt[1]), berechnet sich die Ausbeute an Pyrimidin auf etwa 25 pCt. der Theorie.

Hr. Dr. A. Katzenellenbogen hat mich bei dieser Untersuchung mit grossem Geschick unterstützt.

616. A. Hantzsch und Martin Lehmann: Ueber Bisazoxyessigsäure, Bisazoxymethan und Hydraziessigsäure.

(Eingegangen am 22. December.)

Unter den Umwandelungsproducten der Curtius'schen sogen. Triazoessigsäure, d. i. der von Hantzsch und Silberrad[2]) als Bisdiazoessigsäure erkannten Verbindung $COOH.CH<\begin{matrix}N:N\\N:N\end{matrix}>CH.COOH$ fällt die bereits von Curtius[3]) als Triazoxyessigsäure kurz beschriebene Säure von der empirischen Formel $C_2H_2N_2O_3$ durch ihre intensiv rothe Farbe auf. Diese Säure musste damals natürlich als Abkömmling der sogen. Triazoessigsäure die Formel $C_6H_6N_6O_9$ erhalten. Im Anschluss an die oben citirte Arbeit, in der die Polymerisationsproducte aus Diazoessigester als dimolekular erkannt wurden, ist auch diese rothe Säure von Neuem im hiesigen Laboratorium untersucht worden, und zwar zuerst durch Hrn. Dr. Fritz Mayer. Nachdem derselbe an der Fortführung seiner orientirenden Versuche durch zwingende Gründe verhindert war, haben wir die Arbeit fortgesetzt und mit folgendem Resultat abgeschlossen:

Die rothe Säure, die am besten aus reiner Bisdiazoessigsäure durch Behandlung mit Stickstoffdioxyd entsteht, ist nicht trimolekular, sondern gleich der Bisdiazoessigsäure bimolekular. Sie besitzt die Molekularformel $C_4H_4N_4O_6$ und entsteht aus Bisdiazoessigsäure ein-

[1]) Diese Berichte 32, 1537.

[2]) Diese Berichte 33, 58. [3]) Journ. für prakt. Chem. 38, 557.

fach durch Aufnahme von zwei Atomen Sauerstoff nach der Gleichung:

$$C_3H_2N_4(COOH)_2 + 2\,NO_2 = 2\,NO + C_3H_6N_4O_3(COOH)_2.$$

Diese Oxydation der Bisdiazoessigsäure, $(COOH.CHN_2)_2$, ist keine Hydroxylirung, die neue Säure ist also keine Alkoholsäure von der Formel $[COOH.C(OH)N_2]_2$, da sie sehr leicht, d. h. schon durch Schwefelwasserstoff wieder zu der ursprünglichen Bisdiazoessigsäure reducirt wird. Die zwei Sauerstoff-Atome werden vielmehr von den Stickstoff-Atomen fixirt, gemäss der empirischen Formel $(COOH.CN_2O)_2$. Dadurch gelangt man mit Rücksicht auf die von Hantzsch und Silberrad ermittelte Structurformel der Bisdiazoessigsäure zu der Auffassung der rothen Säure als

Bisazoxyessigsäure, $COOH.CH<\begin{matrix}O\\N-N\\N-N\\O\end{matrix}>CH.COOH$, wonach die zweimal vorhandene Azogruppe der Bisdiazoessigsäure durch N_2O_4 in die Azoxygruppe verwandelt wird.

$$COOH.CH<\begin{matrix}N:N\\N:N\end{matrix}>CH.COOH + \begin{matrix}O\\O\end{matrix}$$

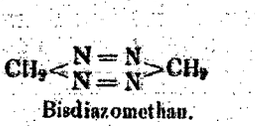
$$= COOH.CH<\begin{matrix}O\\N-N\\N-N\\O\end{matrix}>CH.COOH.$$

Bisazoxyessigsäure ist eine zweibasische Säure, deren Salze ebenfalls roth gefärbt sind, mit Ausnahme eines grünen Silbersalzes. Die neutralen Alkalisalze sind in wässriger Lösung unbegrenzt haltbar, die sauren Salze zersetzen sich dagegen ebenso wie die wässrige Lösung der freien Säure ungemein schnell in die später zu beschreibende Hydraziessigsäure.

Bei gelindem Erhitzen der Dicarbonsäure entsteht, freilich nur in minimaler Menge, unter Abspaltung von Kohlendioxyd das durch die Purpurfarbe seines Dampfes höchst charakteristische Bisazoxymethan, $CH_2<\begin{matrix}O\\N-N\\N-N\\O\end{matrix}>CH_2$.

Dieser einfachste Repräsentant einer neuen Körperklasse, für den das der obigen Formel entsprechende Molekulargewicht bestimmt werden konnte, ist dem Bisdiazomethan (Bisazomethan) in seinen Eigenschaften im Allgemeinen ähnlich, namentlich durch seine Leichtlöslichkeit in Wasser, neutrale Reaction und Indifferenz gegen Säuren und Basen. Dagegen ist er schon bei gewöhnlicher Temperatur äusserst flüchtig und sehr wenig beständig. Durch Schwefelwasser-

stoff wird Bisazoxymethan in Bisdiazomethan übergeführt, woraus sich unzweideutig eine analoge Constitution der beiden Körper ergiebt:



Bisdiazomethan.



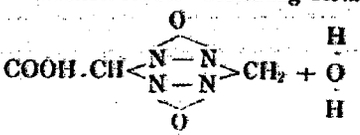
Bisazoxymethan.

Diese Reduction entspricht der Ueberführung der Bisazoxyessigsäure in Bis(di)azoessigsäure; allein während sich umgekehrt Letztere auch zu Ersterer oxydiren lässt, kann man Bisdiazomethan z. B. durch N_2O_4 nicht zu Bisazoxymethan oxydiren; es wird hierbei zerstört.

Einer ganz anderen Reihe gehört die von Dr. Mayer bereits beobachtete weisse Säure an, die durch Zersetzung der Bisazoxyessigsäure mittels Wasser entsteht. Dieselbe ist die bisher unbekannte einfachste Hydrazifettsäure, also Hydraziessigsäure $COOH.CH<\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}$ deren Existenzfähigkeit Curtius[1]) glaubte bezweifeln zu sollen. Die Bildung von Hydraziessigsäure aus Bisazoxyessigsäure durch Wasser erfolgt unter gleichzeitiger Entwickelung von Kohlensäure und Stickstoff gemäss der Gleichung

$$COOH.CH(N_2O_2)CH.COOH + H_2O = COOH.CH(N_2H_2) + CO_2 + N_2 + H_2O.$$

Der Vorgang dürfte etwa so zu erklären sein, dass ähnlich dem Uebergang von Glyoxylsäure in Oxalsäure und Glykolsäure, das Molekül der Bisazoxyessigsäure durch Einwirkung von Wasser zur einen Hälfte intramolekular oxydirt und zerstört, zur anderen Hälfte reducirt wird, und so Hydraziessigsäure als Bruchstück liefert. Noch anschaulicher wird der Vorgang durch die Annahme, dass die Dicarbonsäure zuerst in Kohlensäure und die Monosäure, Letztere sodann im Sinne nachstehender Gleichung zerfällt:



$$= COOH.CH<\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix} + \begin{matrix}N\\\|\\N\end{matrix} + CO_2 + H_2O.$$

Die Hydraziessigsäure entsteht übrigens auch, wie nachträglich gefunden wurde, durch Reduction sowohl von Bisazoxyessigsäure als auch von Bisdiazoessigsäure in neutraler oder alkalischer Lösung durch Natriumamalgam, ist jedoch hier durch ein Silbersalz abzuscheiden und daher weniger bequem rein zu erhalten, als nach obigem Verfahren.

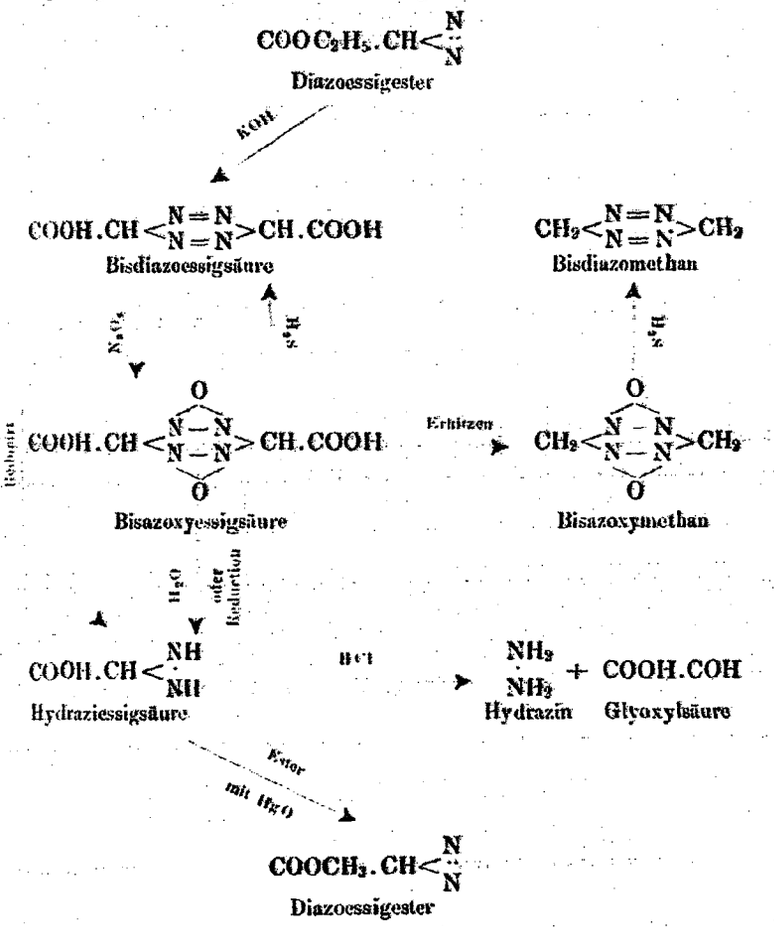
[1]) Diese Berichte 27, 777.

Hydraziessigsäure ist eine starke Säure, deren Salze jedoch keine besonders bemerkenswerthen Eigenschaften zeigen; dagegen sind ihre Ester durch Leichtlöslichkeit in Wasser ausgezeichnet und gestatteten deshalb, das Molekulargewicht kryoskopisch entsprechend der Formel $C_3H_4N_2O_2$ zu ermitteln. Hervorzuheben ist, dass die Ester durch Einwirkung von Quecksilberoxyd glatt zu Diazoessigester oxydirt werden:

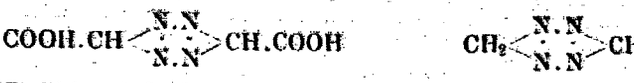
$$COOC_2H_5.CH<\begin{matrix}NH\\ \vdots\\ NH\end{matrix} + HgO = COOC_2H_5.CH<\begin{matrix}N\\ \vdots\\ N\end{matrix} + H_2O + Hg.$$

Mit Wasser, leichter mit verdünnten Säuren, spaltet sich Hydraziessigsäure in Hydrazin und primär wohl in Glyoxylsäure. Doch wurden stets erhebliche, obgleich wechselnde Mengen von Oxalsäure gefunden, sodass die Glyoxylsäure grösstentheils in Oxalsäure und Glykolsäure gespalten worden sein muss.

In nachstehender Tabelle sind die Umwandlungsproducte der Bisazoxyessigsäure übersichtlich zusammengestellt.



In den obigen Formeln für Bisazoxyessigsäure und Bisazoxymethan, ja auch für die Bisdiazoessigsäure ist die Structur der Ringe C_2N_4 und $C_2N_2O_2$ übrigens nicht definitiv bestimmt; es ist im Gegentheil zu erwägen, ob wegen der Leichtigkeit, mit der aus Diazoessigester, $COOC_2H_5.CH<\overset{N}{\underset{N}{\vdots}}$, die dimolekulare Säure entsteht, und mit der sich letztere z. B. bei der Reduction und Zersetzung durch Wasser wieder in die monomolekulare Hydraziessigsäure spaltet, nicht vielmehr die beiden ursprünglichen Diazostickstoffatome, $.C<\overset{N}{\underset{N}{\vdots}}$, wenigstens durch eine Bindung mit einander in Beziehung bleiben, sodass auch folgende Structurformeln für die Bisdiazo-Verbindungen in Betracht kommen.

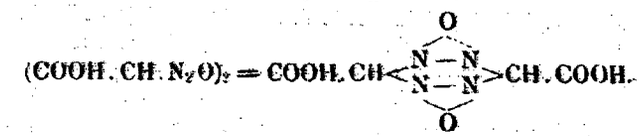


Freilich würde dies dazu führen, auch die Structurformel der Bisazoxyessigsäure entsprechend umzuformen und das ergiebt, wie nicht weiter ausgeführt werden soll, neue Schwierigkeiten, sodass die obigen Formeln als die bequemsten beibehalten werden sollen.

Auch sei darauf aufmerksam gemacht, dass die Nomenclatur dieser Verbindungen an einer Inconsequenz leidet. Denn das Polymere der Diazoessigsäure, $(COOH.CHN_2)_2$ ist als Bis-Diazoessigsäure, dagegen das Oxydationsproduct der letzteren als Bis-azoxyessigsäure bezeichnet worden, während danach doch die ursprüngliche Bisdiazoessigsäure Bis-azoessigsäure zu nennen wäre. Da aber auch diese Bezeichnung aus hier nicht näher zu entwickelnden Gründen weder ganz correct noch zweckmässig ist, möchten wir die einmal vorgeschlagene und eingeführte Nomenclatur vorläufig nicht abändern.

Experimenteller Theil.

Bisazoxyessigsäure,



Bei seinen ersten Versuchen zur Darstellung der Säure wurde von Dr. Mayer nach dem von Curtius[1]) angedeuteten Verfahren gearbeitet, nach welchem Salpetrigsäuredämpfe über wasserhaltige Bisdiazoessigsäure, bezw. in eine Lösung ihres Natriumsalzes geleitet werden.

[1]) Journ. für prakt. Chem. 38, 557.

Ausbeute und Reinheit der Substanz liessen jedoch, wie verschiedene Analysen lehrten, hierbei erheblich zu wünschen übrig. Ebenso ungünstige Resultate erhält man, wenn Bisdiazoessigsäure mit flüssigem Stickstoffperoxyd unter Kühlung bis zum Verschwinden der rothen Dämpfe verrieben wird. Analysenreine Säure entsteht dagegen nach unseren Versuchen in fast quantitativer Ausbeute nach folgender Vorschrift aus ganz reiner, nach dem von *Hantzsch* und *Silberrad* angegebenen Verfahren[1]) hergestellter Bisdiazoessigsäure.

20 g trockner, fein verriebener Bisdiazoessigsäure werden in einem Becherglase unter beständigem Rühren bei Eiskühlung einem constanten Strome von getrocknetem, gasförmigem Stickstoffdioxyd (aus Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.48 und arseniger Säure) so lange ausgesetzt, bis sich eine Probe des sofort purpurroth werdenden Präparates in wenig kaltem Wasser mit carminrother Farbe langsam, aber völlig klar löst. Diese Lösung muss bei gelungener Operation nach einiger Zeit farblos werden und darf alsdann eine Reaction auf Oxalsäure nicht geben. Die Einwirkung von gasförmigem Stickstoffdioxyd geht augenblicklich, aber im Gegensatz zu dem leicht zu energisch wirkenden flüssigen Stickstoffperoxyd, nur unter mässiger Erwärmung vor sich und ergiebt bei guter Kühlung fast quantitativ sofort ein reines Präparat. Wir erhielten aus 20 g Bisdiazoessigsäure die gleiche Menge Bisazoxyessigsäure. Die so gewonnene Säure wird auf einer Tonplatte zwei Tage zur Entfernung anhaftender Stickoxydverbindungen über Natronkalk im Vacuum getrocknet. Sie stellt ein purpurrothes, dem Quecksilberjodid gleichendes, feinkrystallinisches Pulver dar und ist längere Zeit ohne nachweisbare Zersetzung haltbar. Erst allmählich tritt ein schwacher Geruch nach Cyan auf. Bei 148° (Curtius giebt 140° an) zersetzt sie sich, ohne vorher zu schmelzen, unter Entwickelung eines purpurrothen Dampfes, der sich zu strahligen Krystallen von Bisazoxymethan (siehe später) verdichtet.

$C_4H_4N_4O_6$. Ber. C 23.52, H 1.96, N 27.45.
Gef. » 23.49, 23.50, » 2.01, 1.97, » 27.51, 27.49.

Bisazoxyessigsäure ist fast unlöslich in organischen Lösungsmitteln, doch ertheilt sie denselben schwache Rosafärbung; etwas löslicher ist sie in Alkohol und Wasser, deren carminrothe Lösungen stark sauer reagiren, sich jedoch rasch, namentlich bei gelindem Erwärmen, unter Gasentwickelung zersetzen. Mit 1 Mol.-Gew. Natron giebt sie eine nur kurze Zeit haltbare, ebenfalls rothe Lösung, in der sich, ähnlich wie in der rein wässrigen Lösung, unter Entfärben in wenigen Tagen die später zu beschreibende Hydraziessigsäure bildet. Unbegrenzt haltbar scheint dagegen eine Lösung mit 2 Mol.-Gew. Natron zu sein, denn es lässt sich aus derselben noch nach halb-

[1]) Diese Berichte 33, 77.

jährigem Stehen das neutrale rothe Natriumsalz durch Eindunsten erhalten. Ueberschüssiges Alkali zersetzt die feste Säure fast augenblicklich, wobei die Lösung eine schwarzbraune Färbung annimmt, während neutrale Lösungen dadurch kaum verändert werden.

Bei unseren Versuchen bemerkten wir ferner, dass wasserhaltige Bisdiazoessigsäure auch durch andere Oxydationsmittel als Stickstoffperoxyd in Bisdiazoxyessigsäure übergeht. Lässt man z. B. fein pulverisirtes Bisdiazoessigsäure-Dihydrat[1]) im Exsiccator neben einem Schälchen mit Brom stehen oder leitet man über Bisdiazoessigsäure einen Strom von getrocknetem Chlorgas, so entsteht unter Bildung von Halogenwasserstoff augenblicklich Bisazoxyessigsäure.

$$C_2H_2N_4(COOH)_2.2H_2O + 4Br = C_2H_2N_4O_2(COOH)_2 + 4HBr.$$

Obgleich die Gewinnung von Bisazoxyessigsäure auf Grund dieser Reactionen sehr einfach erscheint, empfiehlt es sich doch, nach der eingangs gegebenen Vorschrift zu arbeiten, da sich das Reactionsproduct leichter von Stickoxyddämpfen befreien lässt als von den Halogenwasserstoff-Säuren. Sodann rathen wir auch, nicht grössere Mengen als 15—20 g Bisdiazoessigsäure auf einmal zu verarbeiten, will man nicht Gefahr laufen, ein ungleichmässiges, mit unveränderter Bisdiazoessigsäure verunreinigtes Präparat zu erhalten.

Auf eine directe Molekulargewichtsbestimmung der freien Säure musste bei ihrer Empfindlichkeit gegen Wasser und Alkohol und ihrer Unlöslichkeit in anderen Lösungsmitteln verzichtet werden, auch gelang es nicht, einen hierzu geeigneten, reinen Ester derselben darzustellen. Dass sie aber bimolekular ist, geht daraus hervor, dass das durch Abspaltung von Kohlensäure entstehende Bisazoxymethan nachweislich bimolekular ist, sowie daraus, dass die Säure durch Reduction mit Schwefelwasserstoff wieder quantitativ in Bisdiazoessigsäure übergeht.

Bisdiazoessigsäure aus Bisazoxyessigsäure.

Bisazoxyessigsäure wird in wenig Eiswasser durch Anreiben möglichst fein vertheilt und unter guter Kühlung Schwefelwasserstoff durchgeleitet. Die Reduction geht zusehends unter Abscheidung von Schwefel vor sich. Die ausgeschiedene, in dem Eiswasser fast unlösliche Bisdiazoessigsäure lässt sich leicht abfiltriren und wird von dem anhaftenden Schwefel durch Extrahiren mit absolutem Alkohol befreit, der diesen frisch gefällten, fein vertheilten Schwefel sehr leicht löst. Das Product giebt nach dem Trocknen auf der Thonplatte alle für die Bisdiazoessigsäure charakteristischen Reactionen und zeigt den der wasserhaltigen Säure eigenen Schmp. 152°.

Bisazoxyessigsaures Natrium, $C_2H_2N_4O_2.(COONa)_2$, ist von Dr. Mayer aus bisdiazoessigsaurem Natrium durch Behandeln

[1]) Diese Berichte 33, 77.

mit Stickstoffperoxyddämpfen erhalten und durch zwei Stickstoffbestimmungen als rein erwiesen worden.

$C_4H_2N_4O_6Na_2$. Ber. N 22.58. Gef. (Dr. Mayer) N 22.38, 22.58.

Wir haben das Salz in der Weise dargestellt, dass wir die berechnete Menge wässriger Natronlauge zu der mit Eiswasser aufgeschwemmten Säure zutropfen liessen und die entstandene neutrale Lösung im Vacuum eindunsteten. Dieses neutrale Salz krystallisirt in Form flacher, etwas hygroskopischer, rother Blättchen.

Ein saures Alkali-Salz haben wir in fester Form nicht isolirt. In wässriger Lösung ist es sehr unbeständig, denn, wie schon bemerkt, zersetzt sich eine rothe Lösung von 1 Mol.-Gew. Säure mit 1 Mol.-Gew. Natron schon nach einigen Tagen in der Kälte unter Entfärbung und enthält dann Hydraziessigsäure.

Bisazoxyessigsaures Baryum, $C_2H_2N_4O_2(COO)_2Ba$. Versetzt man eine mit Natronlauge neutralisirte Lösung von Bisazoxyessigsäure tropfenweise mit Chlorbaryum, so fällt ein fein krystallinischer, schwerer, orangegelber Niederschlag aus, der sich auf Zusatz von Salzsäure wieder löst. Wir haben das Salz nach dem Trocknen im Exsiccator analysirt.

$C_4H_2N_4O_6Ba$. Ber. Ba 40.41. Gef. Ba 40.37.

Bisazoxyessigsaures Silber, $C_2H_2N_4O_2(COOAg)_2$. Auf Zusatz der berechneten Menge Silbernitrat zu einer Lösung von neutralem bisazoxyessigsaurem Natrium entsteht, wie schon Dr. F. Mayer beobachtete, zunächst eine violetrothe, voluminöse Fällung, die sich nach einigen Augenblicken in einen dichten, dunkelgrünen, gegen Tageslicht unempfindlichen Niederschlag verwandelt. Eine Isolirung der primären, rothvioletten Fällung war nicht möglich, da sich dieser Niederschlag jedesmal schon während des Filtrirens in das dunkelgrüne Salz umsetzte. Dasselbe ist nach dem Trocknen über Schwefelsäure wasserfrei.

$C_4H_2N_4O_6Ag_2$. Ber. Ag 51.67. Gef. Ag 51.61, 51.64.

Bisazoxyessigsaures Silber explodirt beim Erhitzen im Schmelzröhrchen etwa bei 210° äusserst heftig; es ist löslich in Ammoniak und wird von Salpetersäure unter Ausscheidung der rothen Säure zersetzt. Betupft man dagegen das ganz trockne Salz mit wenig rauchender Salpetersäure, so färbt es sich tief violet und behält diese Färbung auch bei gelindem Erwärmen. Eine ganz ähnliche Reaction wird von **Hantzsch und Silberrad** in ihrer bereits citirten Arbeit[1]) als charakteristisch für Bisdiazoessigsäure angeführt: Das ursprünglich hellgelbe, bisdiazoessigsaure Silber färbt sich mit concentrirter Salpetersäure erst violet und giebt dann eine rothe Lösung. In Uebereinstimmung mit **Silberrad** erklären wir diese Farbenreaction dadurch,

[1]) Diese Berichte 33, 73.

dass das bisdiazoessigsaure Silber durch die concentrirte Salpetersäure zu bisazoxyessigsaurem Salz oxydirt wird und sich als solches gegen Salpetersäure nunmehr wie unser grünes Silbersalz aus der rothen Säure verhält.

An dieser Stelle wollen wir noch bemerken, dass wir auch durch Doppelzersetzung ein dem Baryumsalz ähnelndes Calciumsalz unserer Säure, sowie die allerdings wenig beständigen Blei- und Quecksilber-Salze erhalten, jedoch nicht rein dargestellt haben. Aus allen diesen Salzen lässt sich auf vorsichtigen Zusatz von Säuren die Bisazoxyessigsäure wieder ausscheiden.

Löst man die rothe Säure in etwas mehr als der berechneten Menge Ammoniak, so hinterbleibt nach dem Eindunsten der dunkelrothen Lösung im Vacuum das rothe Ammoniumsalz der Säure. Verdampft man die Lösung dagegen auf dem Wasserbade, so entfärbt sie sich sehr bald unter lebhafter Gasentwickelung, und der Rückstand enthält Hydraziessigsäure.

Methyl- und Aethyl-Ester der Bisazoxyessigsäure

entstehen, wie bereits erwähnt, aus dem Silbersalz durch anhaltendes Erwärmen mit Jodmethyl, bezw. Jodäthyl als rothe, zähe Oele. Da dieselben nicht krystallinisch erhalten werden konnten, vielmehr eine harzige Consistenz zeigten und deshalb nicht genügend rein zu erhalten waren, haben wir von einer näheren Untersuchung abgesehen und nur constatirt, dass sie sich durch vorsichtigen Zusatz von Alkali wieder zu den Salzen der ursprünglichen Säure verseifen lassen.

Bisazoxymethan, 

Wie schon Curtius mitgetheilt, jedoch nicht weiter verfolgt hat, wird die rothe, von uns als Bisazoxyessigsäure erkannte Verbindung $C_4H_4N_4O_6$ beim Erhitzen unter Abspaltung von Wasser und Kohlensäure tiefgreifend zersetzt, wobei sich ein purpurrother, stechend riechender Dampf entwickelt, der sich beim Abkühlen zu rothen Krystallen verdichtet, während ein schwach gelblicher, in Wasser leicht löslicher, sauer reagirender Rückstand hinterbleibt. Wir haben trotz der äusserst geringen Ausbeute eine genügende Menge dieses merkwürdigen rothen Sublimats dargestellt, um die Constitution desselben und seine Eigenschaften ermitteln zu können. Eine nur einigermaassen ergiebigere Darstellungsmethode zu finden, war uns, trotz vieler Abänderungsversuche nicht möglich; wir sind vielmehr zu dem nachfolgenden, einfachen Verfahren zurückgekehrt.

Reine Bisazoxyessigsäure wird mit der dreifachen Menge von ausgeglühtem Seesand verrieben und in Portionen von $1^1/_2$—2 g in sorgfältig getrockneten, etwa 15—20 cm langen Reagirgläsern, die nacheinander in ein Sandbad gesteckt werden, allmählich erwärmt, bis die rothen Dämpfe aufzutreten beginnen; alsdann wird die Mündung der Gläser sofort mit einem Wattebausch verschlossen. Ohne weitere Wärmezufuhr geht die Reaction schnell durch die ganze Masse vor sich; finden sich in der Beschickung noch rothe Partikelchen unzersetzter Substanz, so ist von Neuem gelinde zu erwärmen. Während sich die Wände der Reagirgläser unten mit Wasserdampf beschlagen, verdichtet sich der rothe Dampf im oberen Theil derselben zu zarten, nadelförmigen Krystallen, die sich durch vorsichtiges Erhitzen von einer Stelle zur anderen sublimiren lassen. Nach dem Erkalten wird die sehr geringe Substanzmenge aus den Reagensgläsern möglichst schnell mit Hülfe einer geschorenen Federfahne gesammelt, auf einer Thonplatte sehr rasch abgepresst und sofort in das tarirte, mit Glasstöpsel verschliessbare Wägegläschen gebracht. Eine zu starke Erwärmung ist, ebenso wie die Verwendung grösserer Portionen von Bisazoxyessigsäure, beim Sublimationsversuche zu vermeiden, da sich sonst die Ausbeute an Sublimat noch mehr verringert. Diese ist schon bei allen Vorsichtsmaassregeln äusserst schlecht. Wir erhielten aus 5 g Bisazoxyessigsäure selten mehr als 0.06—0.08 Bisazoxymethan, also 1—2 pCt. der theoretischen Ausbeute. Indessen ist dieser kostbare Körper wenigstens sofort rein, denn die Analyse des nach obiger Vorschrift dargestellten Präparats stimmte ganz gut auf die Zahlen der Formel $C_2H_4N_4O_2$.

$C_2H_4N_4O_2$. Ber. C 20.69, H 3.45, N 48.27.
Gef. » 20.15, » 3.60, » 48.74, 48.45.

Bei der Verbrennung wurde wegen der ungemeinen Leichtflüchtigkeit des Körpers ein sehr langes Verbrennungsrohr verwendet und mit Rücksicht auf den hohen Stickstoffgehalt zwei lange Kupferspiralen vorgelegt. Die Substanz wurde dazu in einem kleinen Röhrchen abgewogen, über das sich kapselartig ein etwas weiteres überschieben liess.

Das Molekulargewicht haben wir kryoskopisch in Benzollösung bestimmt und entsprechend der Formel $C_2H_4N_4O_2$ gefunden. Der Körper ist also sicher dimolekular und hiernach ist auch die ursprüngliche rothe Säure mit Sicherheit dimolekular.

0.0896 g Sbst. in 14.964 g Benzol: Depression 0.27°. — 0.0954 g Sbst. in 14.964 g Benzol: Depression 0.29°.

$C_2H_4N_4O_2$. Ber. Mol.-Gew. 116. Gef. Mol.-Gew. 108, 107.

Die etwas zu niederen Werthe können zum Theil durch die Flüchtigkeit des Bisazoxymethans bedingt worden sein.

Bisazoxymethan bildet bis 1 cm lange, meist kurze, zarte, bisweilen verzweigte, purpurrothe Nadeln und zeigt bei raschem Erhitzen im Capillarrohr den scharfen Schmp. 75°, verwandelt sich aber schon zwischen 30—40° in einen schweren, schön carminrothen Dampf, der sich an den kalten Stellen des Reagirglases sofort wieder verdichtet. Seine Flüchtigkeit ist so gross, dass es schon bei gewöhnlicher Temperatur zusehends im Exsiccator verschwindet. Mit Wasser bildet es leicht eine ziegelrothe Lösung von neutraler Reaction. Noch leichter wird es von den üblichen organischen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Ligroïn etc. und zwar mit tiefrother Farbe aufgenommen, sodass es durch Letztere aus einer wässrigen Lösung grösstentheils ausgeschüttelt werden kann, jedoch lässt es sich wegen seiner Flüchtigkeit nicht durch Verdunsten der genannten Lösungsmittel wiedergewinnen. Weder mit Säuren noch mit Basen bildet es Salze; Silbernitrat und Quecksilberchlorid werden schon in der Kälte nach kurzer Zeit reducirt. Es ist auch an sich sehr zersetzlich. Die vollständig trocknen Krystalle werden nämlich trotz Aufbewahrens über Natronkalk im gutgekühlten Exsiccator bald feucht, nehmen eine braunrothe Farbe an und zerfliessen nach einigen Tagen zu einer sauer reagirenden Masse, in der noch vereinzelte Krystalle von unzersetztem Bisazoxymethan eingebettet sind.

Die Bildung des Bisazoxymethans aus seiner Dicarbonsäure gemäss der Gleichung

$$C_4H_4N_4O_5 = C_2H_4N_4O_2 + 2\,CO_2$$

verläuft, wie schon bemerkt, nur minimal in diesem Sinne; im Gegentheil überwiegen, entsprechend der sehr schlechten Ausbeute, weiter gehende Zersetzungen. Erhitzt man nämlich nur so lange, als rothe Dämpfe entweichen, so hinterbleibt ein gelblicher, in Wasser leicht löslicher, sauer reagirender Rückstand. Derselbe entwickelt aber bei stärkerem Erhitzen weisse Dämpfe, die sich zu einem krystallinischen Sublimat verdichten, das zu Folge des Schmelzpunktes von 148° und seiner Reactionen als Bisdiazomethan (C-Dihydrotetrazin, $CH_2{<}^{N:N}_{N:N}{>}CH_2$ erkannt wurde. Dieser gelbliche Rückstand besteht also offenbar aus stark verunreinigtem Bisdiazomethan, denn er ist in Wasser leicht löslich und erzeugt mit Silbernitrat und Quecksilberchlorid Niederschläge wie Bisdiazomethan.

Unsere Versuche, die sehr geringe Ausbeute an Bisazoxymethan durch veränderte Versuchsbedingungen zu verbessern, waren erfolglos. Das Silbersalz der Bisazoxyessigsäure verpufft auch bei vorsichtigstem Erhitzen, ohne merkliche Mengen von Bisazoxymethan zu erzeugen. Als wir die Säure mit Benzol, in dem sie selbst unlöslich, das Bisazoxymethan jedoch leicht löslich ist, einschlossen, und im Paraffinbad langsam erhitzten, trat zwar zwischen 70 und 80° bereits eine

lebhafte Gasentwickelung, trotzdem aber kein Bisazoxymethan auf. Das Benzol blieb völlig farblos, dagegen sinterte die Substanz allmählich mehr und mehr zusammen und wurde schliesslich teigig und graugelb. Die entwickelten Gasblasen erwiesen sich als ein Gemisch von Kohlensäure und Stickstoff. Das Benzol verdunstete ohne Rückstand zu hinterlassen, dagegen enthielt die gelbliche, feste Masse wesentliche Mengen unreiner Hydraziessigsäure.

Bisdiazomethan aus Bisazoxymethan

entsteht am leichtesten durch Reduction mit Schwefelwasserstoff nach der Gleichung:

$$C_2H_4N_4O_2 + 2\,H_2S = C_2H_4N_4 + 2\,S + 2\,H_2O.$$

Leitet man in eine wässrige oder alkoholische Lösung von Bisazoxymethan im Kältegemisch Schwefelwasserstoff ein, so entfärbt sie sich in kurzer Zeit unter Schwefelabscheidung. Nach dem Verdunsten der Flüssigkeit im Vacuum wird der Rückstand mit Wasser aufgenommen, durch Filtriren von dem abgeschiedenen Schwefel befreit und das Filtrat im Vacuum zur Trockne eingeengt. Es hinterbleiben glänzende, gut ausgebildete, farblose Krystalle vom Schmp. 148°, die unzersetzt in langen farblosen Nadeln sublimiren und die für Bisdiazomethan charakteristischen Doppelsalze geben; danach ist also das C-Dihydrotetrazin, $CH_2<\begin{matrix}N:N\\N:N\end{matrix}>CH_2$, und nicht das isomere N-Dihydrotetrazin, $CH<\begin{matrix}NH-N\\N-NH\end{matrix}>CH$, entstanden.

Ein Versuch, umgekehrt das Bisdiazomethan durch Stickstoffdioxyd zu Bisazoxymethan zu oxydiren, gelang nicht. Das Bisdiazomethan verwandelt sich hierbei, ebenso wie es für das isomere Dihydrotetrazin bereits bekannt ist, in Triazol[1]). Auch gelang es

---

[1]) Diese Berichte 33, 85, Anmerkung von A. Hantzsch: Bei dieser Gelegenheit möchte ich ein Versehen berichtigen, auf das mich Hr. Pinner freundlichst aufmerksam gemacht hat. An der citirten Stelle ist von Silberrad und Hantzsch die Oxydation des einfachsten Hydrotetrazins durch salpetrige Säure zu Triazol beschrieben; es war mir hierbei entgangen und ist deshalb leider nicht citirt worden, dass schon Pinner diese Reaction bei complicirteren Hydrotetrazinen mehrfach beobachtet hat, z. B. Ann. d. Chem. 297, 237, sodass ich hiermit gern Pinner als Entdecker dieser Reaction ausdrücklich anerkenne.

Ferner steht in unserer Vorschrift zur Darstellung der Hydrotetrazindicarbonsäure (diese Berichte 33, 77) auf der obersten Zeile, dass die Masse »in eine Lösung von 57 Theilen Wasser eingetragen wird«. In diesem unverständlichen Satz ist beim Druck das Wesentlichste ausgelassen worden; der Passus sollte lauten: »in eine Lösung von 57 Theilen Aetzkali in 93 Theilen Wasser eingetragen wird«, was für die Darstellung der Säure natürlich von Wichtigkeit ist.

nicht, an ein anderes Bisdiazomethan-Derivat, die Tris-Bisdiazomethan-Tetracarbonsäure, Sauerstoff anzulagern, um durch Erhitzen des erwarteten Oxydationsproductes Bisazoxymethan zu erhalten.

Hydraziessigsäure, $COOH.CH\begin{matrix}NH\\ \diagdown\\ \diagup\\ NH\end{matrix}$.

Bereits oben haben wir erwähnt, dass eine wässrige Lösung von reiner Bisazoxyessigsäure, desgl. eine solche mit 1 Mol.-Gew. Natron schon in der Kälte, schneller bei langsamem Erwärmen unter Abspaltung von Kohlensäure und Stickstoff farblos wird. Aus warmen, concentrirten Lösungen, die etwa 5—8 pCt. Bisazoxyessigsäure enthalten, scheidet sich alsdann beim Abkühlen ein weisser, sauer reagirender, krystallinischer Körper ab, der schon von Dr. Mayer beobachtet, jedoch nicht rein dargestellt wurde. Wir haben denselben als die bisher in fester Form noch nicht bekannte Hydraziessigsäure erkannt. Allerdings ist die Reindarstellung dieser Säure nur unter Beobachtung gewisser Vorsichtsmaassregeln möglich, denn sobald man die wässrige Lösung von Bisazoxyessigsäure über 40° hinaus erwärmt, tritt, zumal bei Verwendung unreinen Ausgangsmaterials, eine nicht unbedeutende, stets schwankende Menge von Oxalsäure auf, die sich nur schwer und unter grossen Verlusten durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser entfernen lässt. Da Dr. Mayer die Bisazoxyessigsäure durch Uebergiessen mit heissem Wasser zersetzte, ist es nach dem vorher Gesagten nicht auffallend, dass er ein von Oxalsäure begleitetes Product erhielt.

Reine, von Oxalsäure von vornherein freie Hydraziessigsäure erhält man folgendermaassen: 5 g reine Bisazoxyessigsäure werden in einem Kölbchen mit 100 g Wasser aufgeschlemmt und bei 25—30° so lange digerirt, bis die Flüssigkeit vollständig entfärbt ist. Die Reaction geht unter reichlicher Gasentwickelung vor sich. Während sich die rothe Säure allmählich vollständig löst, scheiden sich manchmal bereits in der noch warmen Flüssigkeit weisse Flocken von Hydraziessigsäure ab. Nach erfolgter Entfärbung wird stark gekühlt, die reichlich auskrystallisirte Säure abfiltrirt, mit Eiswasser zwei bis drei Mal nachgewaschen und auf einer Thonplatte im Vacuum getrocknet. Ist die Reaction glatt verlaufen und die Temperatur nicht über 30° gestiegen, so darf in der Mutterlauge Oxalsäure nicht nachweisbar sein. Das Filtrat enthält noch etwas Hydraziessigsäure und kann zur Darstellung von Salzen benutzt werden. Wir erhielten auf diese Weise aus 5 g Bisazoxyessigsäure 1.8—2.0 g reine, trockne Hydraziessigsäure. Die Analysen der exsiccatortrocknen Substanz stimmen sehr genau auf die ein halbes Molekül Wasser enthaltende Säure.

$C_2H_4N_2O_2 + {}^1/_2 H_2O$.

Ber. C 24.74, H 5.15, N 28.86.

Gef. » 24.80, 24.63, 24.70, » 4.98, 5.15, 5.10, » 28.83, 28.78, 28.89.

Dass die Bildung von Hydraziessigsäure aus Bisazoxyessigsäure nach der Gleichung:

$$C_4H_4N_4O_6 = C_2H_4N_2O_2 + 2\,CO_2 + N_2$$

vor sich geht, haben wir durch Messung des bei der Zersetzung frei werdenden Stickstoffs bestätigt.

Berechnet 1 Molekül N_2 aus $C_4H_4N_4O_6$:	Gefunden:
N 13.7,	N 13.15, 13.30.

Die Kohlensäure wurde nur qualitativ durch Einleiten der entweichenden Gase in Barytwasser nachgewiesen. Eine exacte quantitative Bestimmung der flüchtigen Zersetzungsproducte ist insofern mit einigen Schwierigkeiten verknüpft, als in Folge der niederen Temperatur, bei der die Reaction allein glatt und im Sinne obiger Gleichung verläuft, Stickstoff sowohl, wie Kohlensäure nicht immer vollständig in die zur Messung bezw. Wägung dienenden Apparate getrieben werden können.

Dass unter den obigen Bedingungen aus Bisazoxyessigsäure quantitativ Hydraziessigsäure gebildet wird, lässt sich aber auch dadurch nachweisen, dass die Titration des oxalsäurefreien Zersetzungsproductes einer bekannten Menge Bisazoxyessigsäure mit Natronlauge genau die nach obiger Gleichung berechnete Säuremenge ergab.

Hydraziessigsäure stellt ein weisses, sich zu Flocken zusammenballendes Krystallmehl dar, das aus winzigen Nädelchen besteht und sich bei raschem Erhitzen bei etwa 190° unter Entwickelung ammoniakalisch riechender Gase zersetzt. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist sie wenig oder garnicht löslich. Nur in siedendem Wasser löst sie sich zu ungefähr 2 pCt., jedoch nicht ohne eine geringe Zersetzung, lässt sich aber daraus gut umkrystallisiren. Sie reagirt sehr stark sauer und erwies sich durch einen approximativen Leitfähigkeitsversuch als stark dissociirt.

Gefunden bei 25° und v 32 μ 73.0.

Hydraziessigsäure dürfte also etwa so stark sein wie Monochloressigsäure (bei v 32 : μ 72.4).

Dementsprechend lässt sie sich auch mittels Kali- oder Natron-Lauge mit Phenolphthalein scharf titriren. In neutraler und auch in alkalischer Lösung ist sie recht beständig und kann daraus durch vorsichtiges Ansäuern wieder abgeschieden werden. Durch Eindampfen der neutralen Lösungen hinterbleiben die neutral reagirenden Kalium-, Natrium- und Ammonium-Salze, die wir jedoch nicht näher untersuchten. Mit Chlorcalcium giebt Hydraziessigsäure ein weisses, voluminös ausfallendes, in Ammoniak und Chlorammonium, sowie in

Essigsäure und Mineralsäuren leicht lösliches Calciumsalz. Daher wird auch eine stark ammoniakalische oder viel Chlorammonium enthaltende Lösung der Säure durch Chlorcalcium überhaupt nicht gefällt. Aehnlich verhält sie sich auch gegen Chlorbaryum. Bleiacetat fällt ein schweres, weisses Bleisalz, Quecksilberoxydulnitrat ein weisses Quecksilbersalz. Goldchlorid, Platinchlorid, ammoniakalische Silberlösung, sowie Fehling's Reagens werden in der Kälte langsam, schnell beim Erwärmen reducirt.

Zu Folge des verschiedenen Verhaltens der Calciumsalze von Oxalsäure und Hydraziessigsäure gegen Chlorammonium und Essigsäure kann in einer Lösung, die neben Hydraziessigsäure als Verunreinigung Oxalsäure enthält, die Letztere unschwer folgendermaassen nachgewiesen werden.

Einige Tropfen der fraglichen Lösung werden mit soviel Ammoniak versetzt, dass die Flüssigkeit schwach darnach riecht. Auf Zusatz von wenig Chlorcalcium entsteht in derselben eine weisse Fällung. Verschwindet diese, sobald man etwas Chlorammoniumlösung zugiebt, so ist Oxalsäure nicht vorhanden; bleibt ein Theil des Niederschlags ungelöst, so säuert man mit Essigsäure an. Wird alsdann die Lösung vollständig klar, so ist nur Hydraziessigsäure vorhanden, dagegen zeigt eine oft nur schwache Trübung die Gegenwart von Oxalsäure an.

Hydraziessigsaures Silber, $\begin{matrix}NH\\|\\NH\end{matrix}>CH.COOAg$. Dieses bisher einzig bekannte Derivat der Säure ist, nach dem von Curtius[1]) angegebenen Verfahren bereitet, sehr lichtempfindlich. Wir haben aus unserer reinen Hydraziessigsäure ein rein weisses, sehr indifferentes Silbersalz gewonnen und vermuthen, dass das von jenem Autor beobachtete Salz wahrscheinlich in Folge einer Verunreinigung so sehr lichtempfindlich war, zumal wir ebenfalls aus etwas unreineren Proben der Säure lichtempfindliche Silbersalze erhielten.

Reines, hydraziessigsaures Silber kann man, ohne die etwas kostbare Säure trocken isoliren zu müssen, auch folgendermaassen erhalten.

Man zersetzt eine bekannte Menge reiner Bisazoxyessigsäure mit genügend viel Wasser bei 25°. Hat man sich nach erfolgter Entfärbung von der Abwesenheit von Oxalsäure, wie oben angegeben, überzeugt, so giebt man soviel Natronlauge oder Ammoniak hinzu, dass die Flüssigkeit noch schwach sauer reagirt und versetzt mit der berechneten Menge Silbernitrat. Es fällt sofort ein schwerer, weisser Niederschlag aus, der sich gut abfiltriren, auswaschen und im Vacuum trocknen lässt.

[1]) Diese Berichte 27, 777.

$C_2H_3N_2O_2Ag$. Ber. Ag 55.38. C 12.3. H 1.5.
Gef. » 56.52, 54.97, » 11.94, » 1.8.

Hydraziessigsaures Silber ist leicht löslich in Ammoniak und Salpetersäure. Beim Erhitzen versprüht das Salz plötzlich ohne Geräusch, worauf bei der Analyse besondere Rücksicht zu nehmen ist.

Mit Hilfe des reinen Silbersalzes erhielten wir den

Hydraziessigsäure-Methylester, $COOCH_3.CH<\overset{NH}{\underset{NH}{}}$.

Das trockne Salz wird mit etwas mehr als der berechneten Menge Jodmethyl in Benzollösung auf dem Wasserbade erwärmt; wir verwendeten eine Benzollösung statt einer ätherischen mit Rücksicht auf die ungünstigen Resultate, die wir bei der Esterificirung der Bisazoxyessigsäure mit einer ätherischen Jodmethyllösung erhielten. Die Reaction tritt erst nach einiger Zeit ein und ist nach etwa 2 Stunden beendet. Nach dem Verdunsten der filtrirten Flüssigkeit bleibt der Ester bisweilen, namentlich, wenn er nicht ganz rein ist, einige Zeit ölig. Erstarrt, bildet er kleine, weisse Krystallnadeln, die am besten aus Benzol umkrystallisirt werden und dann den Schmp. 102° zeigen.

$C_3H_6N_2O_2$. Ber. N 27.64. Gef. N 27.71.

Die Bestimmung des Molekulargewichtes in Benzollösung erwies unzweideutig die einfache Formel, die damit natürlich auch für die Hydraziessigsäure nachgewiesen ist.

0.0984 g Ester in 12.324 g Benzol: Depression 0.41°. — 0.1260 g Ester in 12.324 g Benzol: Depression 0.53°.

$C_3H_6N_2O_2$. Ber. Mol.-Gew. 102. Gef. Mol.-Gew. 95.4, 94.5.

Hydraziessigsäure-Methylester ist leicht löslich in Benzol und Alkohol, sowie merkwürdiger Weise auch in Wasser. Eine solche Lösung reagirt nach kurzer Zeit, in Folge eingetretener Verseifung, schwach sauer. Wird er mit der berechneten Menge Natronlauge eingedampft, so hinterbleibt hydraziessigsaures Natrium. Schüttelt man eine wässrige Lösung des Esters mit frischgefälltem Quecksilberoxyd, so tritt die von Curtius[1]) für Hydrazipr onsäure bereits angegebene Reaction ein: Der Hydraziessigsäureester wird unter Abscheidung von metallischem Quecksilber zu Diazoessigester oxydirt. Wir erhielten also auf diese Weise unser Ausgangsmaterial zurück, das wir durch sein Verhalten gegen Jodlösung als Diazoessigester kennzeichnen konnten.

Die Spaltung der Säure, die ausser Hydrazin primär Glyoxylsäure liefern sollte, erfolgte langsam schon beim Kochen der wässrigen Lösung; sehr rasch und schon in der Kälte durch verdünnte Säuren, in denen sich die Hydraziessigsäure sehr viel leichter als in Wasser löst. So ergab eine salzsaure Lösung beim Eindunsten Krystalle von Hydrazin-

[1]) Journ. f. prakt. Chem., 44, 551.

chlorhydrat. Die zu erwartende Glyoxylsäure haben wir dagegen nicht nachweisen können, sondern statt derselben wechselnde Mengen von Oxalsäure gefunden, die offenbar durch secundäre Spaltung der Glyoxylsäure durch die Salzsäure in Oxalsäure und Glykolsäure entstanden ist. Die gefundene Menge Oxalsäure betrug einmal 32.5 pCt. und ein zweites Mal 41.3 pCt. der theoretischen Menge Glyoxylsäure.

Durch dieses Verhalten gegen verdünnte Mineralsäuren unterscheidet sich die Hydraziessigsäure hauptsächlich von der durch W. Traube[1]) entdeckten, um zwei Wasserstoffatome reicheren Hydrazinoessigsäure, $H_2N.NH.CH_2.COOH$, die mit Säuren gut krystallisirende Salze bildet. Auch liefert Letztere mit Salicylaldehyd (nicht mit Benzaldehyd, wie sonst allgemein nach Traube die Hydrazinosäuren) ein directes Condensationsproduct, wogegen Hydraziessigsäure in wässriger Lösung mit aromatischen Aldehyden nicht reagirt. In salzsaurer Lösung entsteht mit Benzaldehyd Benzalazin, also ein Condensationsproduct des freien Hydrazins.

Analog der glatten Bildung der Hydrazipropionsäure aus Hydrazinhydrat und Brenztraubensäure nach Curtius[2]) versuchten wir eine Synthese der Hydraziessigsäure aus Hydrazin und Glyoxylsäure, erhielten aber immer nur das Hydrazinsalz dieser Säure und nicht ein Condensationsproduct derselben.

Die Zersetzung der Bisazoxyessigsäure durch Wasser unter Bildung von Hydraziessigsäure ist mit einem Verlust von 50 pCt., die als Stickstoff und Kohlensäure entweichen, verbunden.

Die Reduction der Bisazoxyessigsäure mit Natriumamalgam ergiebt dagegen quantitativ Hydraziessigsäure nach der Gleichung:

$$C_4H_4N_4O_6 + 8H = 2C_2H_4N_2O_2 + 2H_2O.$$

Lässt man nämlich auf die rothe, neutrale oder schwach ammoniakalische Lösung von Bisazoxyessigsäure einprocentiges Natriumamalgam in der Kälte einwirken, so wird sie nach einiger Zeit farblos. Die Flüssigkeit enthält zu Folge einer negativen Benzalazinprobe kein freies Hydrazin, und giebt mit Silbernitrat, nach dem Neutralisiren mit verdünnter Salpetersäure, das weisse, gegen Licht fast unempfindliche Silbersalz der Hydraziessigsäure, ebenso auch die übrigen für diese Säure charakteristischen Reactionen. Aehnlich erfolgt auch die Reduction von Bisdiazoessigsäure in neutraler Lösung mittels Natriumamalgam. Dieselbe beansprucht allerdings etwas mehr Zeit, giebt sich aber auch durch das Farbloswerden der Flüssigkeit als beendet zu erkennen und vollzieht sich nach der Gleichung:

$$C_4H_4N_4O_4 + 4H = 2C_2H_4N_2O_2.$$

[1]) Diese Berichte 29, 2729. [2]) Journ. f. prakt. Chem., 41, 354.

Auch in diesem Falle ist in dem neutralisirten Filtrat Hydrazin nicht nachweisbar, die Bisdiazoessigsäure wird durch Natriumamalgam glatt zu Hydraziessigsäure reducirt, wie aus dem weissen Silbersalz und den übrigen charakteristischen Reactionen dieser Säure hervorgeht.

Im Gegensatz zu diesen völlig glatt verlaufenden Reductionen der beiden Säuren in alkalischer Lösung, ist uns eine solche mittels Essigsäure und Zinkstaub nicht gelungen, denn die in Eisessig so gut wie unlöslichen Säuren wurden innerhalb 24 Stunden fast garnicht angegriffen.

617. A. Hantzsch: Zur Formel des Cotarnins.

(Eingegangen am 22. December.)

Kürzlich hat Hr. Decker[1]) meinen Versuchen über das Cotarnin[2]), namentlich über seine abnormen Leitfähigkeits-Erscheinungen, eine nach seiner Meinung neue und bessere Deutung durch die Annahme geben wollen, dass das freie Cotarnin, gemäss der von ihm wahrscheinlich gemachten Formel, als ringförmig geschlossenes Carbinol in wässriger Lösung zum quaternären Ammoniumhydroxyd ionisirt werde. Hierzu ist zunächst zu bemerken, dass ich die Anwesenheit dieser letzteren Base in der wässrigen Lösung bereits angenommen und mich dementsprechend auf S. 3130 (was Hrn. Decker entgangen sein dürfte) wörtlich so ausgesprochen habe — dass ausser den Ionen der wirklichen Ammoniumbase nicht nur die Roser'sche Aldehydbase, sondern noch eine ringförmig geschlossene Carbinolbase anzunehmen sei, (welch' letztere eben mit dem Decker'schen Cotarnin identisch wäre). Die Bemerkung Decker's, meine Hypothese könne die abnormen Leiterscheinungen und die sehr stark basische Natur des Cotarnins nicht erklären, entbehrt somit der Begründung, da ich umgekehrt diese Erscheinungen genau so wie Decker, aber bereits vor ihm, auf die Existenz der quaternären Base in der wässrigen Lösung zurückgeführt habe.

Bei einem Unterschied zwischen Decker's und meinen Ansichten kann es sich danach nur um folgende Möglichkeiten handeln:

Ob das freie Cotarnin in festem Zustande die ältere Roser'sche Aldehydformel oder die neuere Decker'sche Ringformel besitzt, bezw. ob in der wässrigen Cotarninlösung ausser den Ionen des Cotarniniumhydrats gemäss Decker's Ansicht nur die Carbinolbase existirt, die ich Pseudocotarnin zu nennen vorgeschlagen hatte, oder ob gemäss

[1]) Diese Berichte 33, 2273. [2]) Diese Berichte 32, 3130.

meiner Annahme ausserdem noch die offene Aldehydbase (z. Th. dissociirt, z. Th. undissociirt) vorhanden ist.

Zwischen diesen Anschauungen kann aber auf Grund des bisher vorliegenden Materials noch keine sichere Entscheidung getroffen werden; sie sind aber auch für die Deutung der abnormen Leitfähigkeitserscheinungen von untergeordneter Bedeutung und aus diesem Grunde von mir überhaupt nicht weiter berücksichtigt worden.

Jedenfalls liegt aber in der Decker'schen Publication keine wesentlich neue, sicherlich aber keine von meinen Ansichten abweichende Erklärung der von mir festgestellten Erscheinungen vor.

618. F. Mylius und R. Funk: Ueber die Natriumsalze der Chromsäure.

Studien über die Löslichkeit der Salze. IV.

[Mittheilung aus der phys.-techn. Reichsanstalt.]

(Eingeg. am 24. Dec.; vorgetr. in der Sitzung vom 9. April von F. Mylius.)

Die umfangreichen Untersuchungen von Jaeger und Krüss über die Alkalichromate[1]) haben sich auf die Kalium- und Ammonium-Salze beschränkt und die Natriumsalze nicht in Betracht gezogen; diese sind daher noch wenig untersucht. Eine Parallele mit den Natriumsalzen der Schwefelsäure lässt einige mit einander isomorphe Salze erkennen, während bei anderen die sonst vorhandene Analogie der Zusammensetzung durch den verschiedenen Gehalt an Krystallwasser gestört wird, und demnach eine Isomorphie nicht zu erwarten ist.

Die Chromsäure selbst, H_2CrO_4, kann nach Moissan[2]) durch Abkühlen von übersättigten Lösungen auf 0° in krystallisirter Form gewonnen werden. Aber weder Field[3]) noch uns ist es auf diesem Wege gelungen, die beschriebenen Krystalle zu isoliren; stets wurde dabei das Anhydrid CrO_3 erhalten. Da das Präparat von Moissan ohne Gewichtsverlust über Schwefelsäure getrocknet werden konnte und der vermeintliche Wassergehalt nur indirect bestimmt worden ist so vermuthen wir, dass an Stelle des Wassers eine Verunreinigung alkalischer Natur vorhanden war. Die hypothetische Chromsäure würde dem Anhydrid gegenüber nicht die Rolle einer stabilen Verbindung spielen können.

[1]) r und Krüss, diese Berichte 22, 2028.
[2]) Moissan, Ann. Chim. phys. (6) 5, 568 (1885).
[3]) Field, Chem. News 56, 152 (1892).

Die Krystallgattungen, welche nach unserer Untersuchung aus der fortschreitenden Sättigung der Chromsäure durch Natron hervorgehen, sind in der folgenden Uebersicht den entsprechenden Derivaten der Schwefelsäure gegenübergestellt.

Chromtrioxyd, CrO_3.	—
Dinatrium-Tetrachromat, $Na_2Cr_4O_{13} + 4H_2O$.	$Na_2S_4O_{13} + 6H_2O$.
Dinatrium-Trichromat, $Na_2Cr_3O_{10} + H_2O$.	—
Dinatrium-Dichromat, $Na_2Cr_2O_7 + 2H_2O$.	$Na_2S_2O_7 + 3H_2O$.
—	$Na_3H(SO_4)_2 + H_2O$.
Dinatrium-Chromat, $Na_2CrO_4 + 10$ u. $4H_2O$.	$Na_2SO_4 + 10$ u. $7H_2O$.
Tetranatrium-Chromat, $Na_4CrO_5 + 13H_2O$.	—

Natrium-Chromat, -Dichromat und -Trichromat waren bereits bekannt, Natriumtetrachromat und das basische Tetranatrium-Chromat haben wir neu aufgefunden. In der Sulfatreihe kennt man als Zwischenproduct das dreiviertelsaure Salz mit 3 Atomen Natrium, welches in der Chromatreihe nicht existirt.

Das Natrium-Tetrachromat, $Na_2Cr_4O_{13} + 4H_2O$, durch Verdunsten einer mit überschüssiger Chromsäure versetzten Chromatlösung erhalten, stellt granatrothe, dünne, zerfliessliche Tafeln dar, welche zwischen 40° und 50° theilweise schmelzen, indem als rothes Pulver Chromtrioxyd abgesondert wird. Das Salz ist im Gegensatz zu den Tetrachromaten des Kaliums und Ammoniums in Berührung mit Wasser beständig. Es stellt das äusserste Product der Sättigung des Natrons durch Chromsäure dar und ist als Substitutionsproduct der hypothetischen Tetrachromsäure, $H_2Cr_4O_{13}$, aufzufassen.

Versucht man andererseits, Chromsäure mit Natron zu sättigen, so erhält man zuletzt das Tetranatrium-Chromat, $Na_4CrO_5 + 13H_2O$, in leicht löslichen, grossen, blassgelben Krystallen, welche gegen 50° schmelzen; hierbei scheidet sich in kleiner Menge wasserfreies Natriumchromat, Na_2CrO_4, ab.

Die neue Verbindung kann als ein basisches Chromat betrachtet werden, welches aus den Hydraten von Na_2CrO_4 und Na_2O entstanden ist. Man kann es aber auch als Substitutionsproduct einer hypothetischen, vierbasischen Chromsäure, H_4CrO_5, auffassen. Die basischen Salze, welche die Chromsäure mit Kalk und zahlreichen anderen Metallerden bildet, gehören vermuthlich derselben Reihe an.

Ueber die Löslichkeit der Natriumchromate in Wasser haben wir eingehende Versuche angestellt, welche in den wissenschaftlichen Abhandlungen der Physikalisch-technischen Reichsanstalt, Band III S. 449, beschrieben sind. Hier möge es genügen, die Werthe für 18° anzugeben; sie finden sich in der folgenden Uebersicht zusammengestellt; als Endglieder der Reihe sind auch Chromsäure und Natron mit aufgenommen.

Salzform		Spec. Gew. der Lösung	Procentgehalt an Anhydrid	Mol. Wasser auf 1 Mol. Salz	Mol. Salz auf 100 Mol. Wasser
Chromtrioxyd	CrO_3	1.705	62.45	3.34	29.91
Natrium-Tetrachromat	$Na_2Cr_4O_{13} + 4H_2O$	1.926	74.60	8.87	11.27
Natrium-Trichromat . .	$Na_2Cr_3O_{10} + H_2O$	2.059	80.60	4.87	20.56
Natrium-Dichromat . .	$Na_2Cr_2O_7 + 2H_2O$	1.745	63.92	8.22	12.16
Natrium-Monochromat	$Na_2CrO_4 + 10H_2O$	1.432	40.10	13.47	7.43
Natrium-Hemichromat	$^1/_2(Na_4CrO_5 + 13H_2O)$	1.446	37.50	10.38	9.63
Natriumoxyd	$Na_2O + 3H_2O$	1.539	30.52	5.30	18.90

Die Löslichkeit dieser verschiedenen Natriumchromate zeigt überall eine beträchtliche Zunahme mit der Temperatur. Am beständigsten sind das Dichromat und das Trichromat in der hydratischen Form, deren Curven über 80° hinaus verfolgt werden können.

Das normale Natriumchromat verhält sich in der Form des Dekahydrates und des wasserfreien Salzes ähnlich dem Natriumsulfat unterscheidet sich von diesem aber durch die Existenz eines Tetrahydrates, $Na_2CrO_4 + 4H_2O$, dessen Löslichkeitscurve von 20—65° als eine Brücke die Curven der beiden anderen Formen verbindet.

Chromtrioxyd einerseits und Natron andererseits sind leicht lösliche Substanzen; es kann daher nicht auffallen, dass die Producte der gegenseitigen Sättigung ebenfalls leicht löslich sind.

Die verschiedenen Salze lassen sich mit einander vergleichen, indem man sie als Verbindungen äquivalenter Mengen von Natron darstellt. Die oben abgedruckte Tabelle entspricht dieser Bedingung, wenn das Molekular-Gewicht des basischen Salzes halbirt wird. Das Tetranatrium-Chromat ist dem entsprechend als Natrium-Hemichromat aufgeführt.

Die Werthe der letzten Columnen drücken daher die molekulare Löslichkeit des Natrons nach Aufnahme verschiedener Mengen von Chromtrioxyd aus. Die Vergleichbarkeit wird etwas beeinträchtigt durch den verschiedenen Wassergehalt der Salze.

Es zeigt sich, dass nach der Aufnahme der Chromsäure nur das Trichromat etwas leichter löslich ist als das Natron selbst. Das Dichromat und ähnlich das Tetrachromat sind schwerer löslich; dem Letzteren benachbart ist das wasserreiche, basische Salz, welches die geringste Menge Chromsäure enthält.

Das normale Salz ist, als Natronderivat betrachtet, am wenigsten löslich.

Wie man sieht, besteht hier keine in's Auge springende Regelmässigkeit in der Reihenfolge der Löslichkeit, welche man bei den

mannigfaltigen Constitutions-Verschiedenheiten auch kaum vermuthen kann.

Die Vergleichung der aufgeführten Werthe der Löslichkeit giebt aber eine Erklärung für die Erscheinungen, welche man bei der praktischen Sättigung von Natron durch Chromsäure thatsächlich beobachtet.

Trägt man in gesättigte Natronlösung unter guter Kühlung nach und nach feste Chromsäure ein, so wird zuerst ein blassgelber Niederschlag (Hemichromat) erzeugt; daraus entsteht weiter ein gelber Krystallbrei (Monochromat). Derselbe löst sich bei weiterem Zusatz von Chromsäure wieder auf, wobei jedoch eine erneute Abscheidung orangegelber Krystalle (Dichromat) erfolgt. Auch diese lösen sich mit Hülfe von Chromsäure zu einer klaren, rothbraunen Flüssigkeit auf (Trichromat); dieselbe vermag auch noch weitere Mengen von Chromsäure zu lösen; endlich aber erstarrt das Ganze völlig zu einer dunkelrothen Krystallmasse (Tetrachromat).

Das Endproduct der Reaction, aus für 18° gesättigter Natronlösung entstanden, besitzt die Zusammensetzung $Na_2O.\ 4CrO_3.\ 3.3H_2O$; es bedarf noch 3.6 Mol. Wasser zu seiner Lösung, während das krystallinische Natriumtetrachromat 4 Mol. Krystallwasser enthält.

Charlottenburg, December 1900.

619. **F. Mylius und J. von Wrochem: Ueber das Calciumchromat.**

Studien über die Löslichkeit der Salze. V.

[Mittheilung aus der physik.-techn. Reichsanstalt.]

(Vorgetragen in der Sitzung von F. Mylius.)

Die Analogie der Chromate mit den Sulfaten, welche sich in der Isomorphie ihrer normalen Alkalisalze ausspricht (vergl. die vorstehende Mittheilung), legte es nahe, zum Vergleiche auch die Salze der alkalischen Erden heranzuziehen, und insbesondere gegenüber dem Gyps das Calciumchromat in's Auge zu fassen, dessen Verhalten zu Wasser, trotz seiner praktischen Anwendung bei der Verarbeitung des Chromeisensteins, nur unvollständig bekannt ist.

Die bei der Prüfung der Natriumsalze beobachtete Mannigfaltigkeit im Sättigungsvermögen der Chromsäure macht sich auch dem Kalk gegenüber bemerkbar. Man erhält eine Reihe von Salzen, in welchen der molekulare Gehalt der Basis um den achtfachen Betrag wechseln kann.

Die erste Stufe der Sättigung stellt das bisher unbekannte Calcium-Tetrachromat, $Ca_2Cr_4O_{13} + 6H_2O$, dar, welches man in dunkelrothen, sehr leicht löslichen Krystallen durch Eindampfen stark chromsaurer Chromatlösungen über Schwefelsäure erhalten kann.

Ob ein Trichromat existirt, ist nicht untersucht worden.

Das Calciumdichromat, $CaCr_2O_7 + 3H_2O$, hat Bahr[1]) beschrieben. Von diesem sauren Salz existirt, wie wir gefunden haben, neben dem Trihydrat auch noch ein Tetrahydrat, $CaCr_2O_7 + 4H_2O$, welches in ansehnlichen, gelbrothen Prismen krystallisirt.

Am äussersten Ende der Sättigungsreihe steht das basische Salz, $Ca_2CrO_5 + 3H_2O$. Man erhält es, wie bereits von Foullon beschrieben hat, durch Uebersättigen von Chromsäure mit Kalkmilch; grössere Krystalle bedürfen mehrere Tage zu ihrer Entwickelung; sie lösen sich ohne Zersetzung in (wenigstens 230 Theilen) Wasser. Dieses Salz, dem Tetranatrium-Chromat, $Na_4CrO_5 + 13H_2O$, an die Seite gestellt, erscheint als ein Derivat der tetrahydrischen Chromsäure.

Das wichtigste Glied der Reihe ist das normale Calciumchromat, $CaCrO_4$, dessen kurze Beschreibung die Aufgabe dieser Mittheilung ist. Ausführlicher ist der Gegenstand in den wissenschaftlichen Abhandlungen der physikalisch-technischen Reichsanstalt, III, 459 (1900), behandelt, auf welche hier hingewiesen wird.

Die verschiedenen Formen des Calciumchromates sind von v. Foullon[2]) in einer werthvollen Arbeit gekennzeichnet worden, deren Schwerpunkt auf krystallographischem Gebiete liegt.

Ueber die Löslichkeit des Salzes enthält die Literatur nur spärliche und noch dazu falsche Angaben. Nach Schwarz[3]) soll das Salz in 34, nach Siewert[4]) in 241.3 Theilen Wasser löslich sein.

In Wahrheit kann man durch Sättigen von Chromsäure mit Kalkmilch bei 0° Lösungen herstellen, welche über 25 pCt. Calciumchromat enthalten. Da diese Lösungen nicht lange haltbar sind, so kann man sie als »übersättigt« betrachten. Sie scheiden bei dem Stehen gelbe Krystalle ab, und bei dem Erwärmen erhält man schnell einen dicken Salzbrei. Bringt man denselben bei 100° zur Trockne, so bleibt das Calciumchromat in schwer löslicher Form zurück.

Durch systematische Verfolgung der Krystallisationsverhältnisse ist es uns möglich gewesen, die Existenz folgender fünf Modificationen festzustellen und ihr Verhalten zu Wasser zu kennzeichnen:

1. α-Dihydrat, $CaCrO_4 + 2H_2O$, monoklin,
2. β-Dihydrat, $CaCrO_4 + 2H_2O$, rhombisch,
3. Monohydrat, $CaCrO_4 + H_2O$, rhombisch,
4. Hemihydrat, $CaCrO_4 + \frac{1}{2}H_2O$, rhombisch,
5. Anhydrid, $CaCrO_4$.

[1]) Bahr, Journ. für prakt. Chem. 60, 60 1853.
[2]) von Foullon, Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanst. 1890, 421.
[3]) Schwarz, Jahresber. d. Chem. 1870, 1124.
[4]) Siewert, ebenda 1862, 148.

Die auf unsere Bitte angestellte sehr ausführliche krystallographische Untersuchung von Hrn. **Fock** hat ergeben, dass die Modification 1 mit Gyps isomorph ist, während man für 2 bei dem Calciumsulfat kein Analogon kennt.

Das **monokline** α-**Dihydrat**, $CaCrO_4 + 2H_2O$, bei Zimmertemperatur aus übersättigten Lösungen abgeschieden, bildet kleine, hellgelbe Prismen oder Stäbchen, welche häufig zu Zwillingen vereinigt sind. Mit einem Gehalt an Gyps sind die Krystalle bereits von v. **Foullon** beschrieben worden, während es ihm nicht gelang, sie aus reinen Chromatlösungen zu erhalten.

Zum Unterschiede vom Gyps ist das Calciumchromat in dieser Form instabil; es verwittert an der Luft und geht in Berührung mit der gesättigten Lösung leicht in das isomere **rhombische** β-**Dihydrat** über, welches aus der Lösung durch wochenlanges Stehen abgeschieden, in grossen, etwas dunkler gefärbten, tafelförmigen Krystallen von sehr complicirtem Bau auftritt.

Das **rhombische** β-**Dihydrat** vermag von ca. 42° ab unter Wasserabspaltung in das **Monohydrat**, $CaCrO_4 + H_2O$, überzugehen. Dies ist die stabilste Hydratform des Salzes. Die Krystalle zeigen verschiedenen Habitus, erscheinen aber meist als vierseitige, dunkelgelbe Doppelpyramiden von hohem Glanz, welche bei mittlerer Temperatur kaum verwittern, und deren Löslichkeit mit wachsender Temperatur stark abnimmt. Eine bei 18° hergestellte Lösung scheidet daher bei dem Erwärmen Krystalle ab, welche sich bei dem Erkalten wieder auflösen.

Die Löslichkeit kann bis über 100° hinaus verfolgt werden, ohne dass ein störender Uebergang zu einer wasserärmeren Modification stattfindet. Ein solcher Uebergang in das Anhydrid, $CaCrO_4$, wird jedoch beobachtet, wenn **übersättigte** Lösungen des Calciumchromates von 15—20 pCt. Gehalt auf Temperaturen über 35° erwärmt werden. Hier gelangt zunächst, mag auch die Temperatur 80° betragen (nach der bekannten Regel von **Ostwald**), die labilste Salzmodification in Form von Krystallen des gypsähnlichen α-Dichromates zur Abscheidung. Diese erfahren allmählich eine Veränderung; sie lösen sich aber dabei nicht auf, sondern bleiben der Form nach als trübe Pseudomorphosen bestehen. Der Wassergehalt (anfangs 18.75 pCt.) sinkt rasch über denjenigen des Monohydrates (10.3 pCt.) hinaus und beträgt nach einigen Stunden nur noch 3—4 pCt., nach einigen Wochen kaum noch 1 pCt. der festen Masse, sodass man sagen kann, es findet ein stetiger Uebergang in das Anhydrid statt. Während der Bildung dieser Pseudomorphosen scheiden sich häufig Krystalle des Monohydrates aus, welche sich ebenfalls, jedoch auffallend langsam, zu wasserärmeren Pseudomorphosen umbilden können. Während dessen behält die Flüssigkeit die Concen-

tration, welche der Löslichkeit des Monohydrates entspricht, wochenlang bei.

Das Semihydrat, $CaCrO_4 + {}^1/_2 H_2O$, scheint als Zwischenproduct die Verwandelung des Monohydrates in das Anhydrid zu vermitteln. Die kleinen Krystalle desselben erinnern bei mikroskopischer Betrachtung an die Würfeloctaëder des Platinsalmiaks, sie sind aber, nach Hrn. Foek's Angaben, stark doppelbrechend und vermuthlich rhombisch. Ausser durch Form und Grösse sind sie vom Monohydrat durch eine geringere Löslichkeit wesentlich unterschieden. Man erhält das Hemihydrat, indem Calciumchromatlösungen von ca. 15 pCt. Gehalt mit Calciumchlorid oder Glycerin vermischt und in kleinen Kolben schnell auf 100° erwärmt werden. Es kommt hierbei darauf an, die Dampfspannung der Lösung bei höherer Temperatur schnell auf einen geringen Werth zu bringen, was man durch wasserentziehende Mittel erreicht. Bisweilen geht deren Wirkung aber über das angestrebte Ziel hinaus; dann erscheinen die Kryställchen des Hemihydrates trübe, zeigen einen zu geringen Wassergehalt und enthalten Anhydrid. Zur Beurtheilung der Einheitlichkeit ist daher die mikroskopische Prüfung nicht zu entbehren.

In den Hemihydratkrystallen ist das Wasser besonders fest gebunden; bei dem Erhitzen derselben entweicht es schnell erst bei Temperaturen von ca. 400°.

Das Anhydrid, $CaCrO_4$, endlich erhält man am leichtesten durch Glühen der Hydrate. Erzeugt man es in der oben geschilderten Weise auf nassem Wege, so erscheint es als ein formloses, gelbes Pulver, welches gewöhnlich noch einen kleinen Rest Wasser (bis 0.8 pCt.) enthält, in seinen Eigenschaften aber anscheinend der geglühten Substanz gleichkommt. Bisweilen beobachtet man feine Nadeln, welche mit den Polyëdern des Semihydrates nicht zu verwechseln sind.

Es ist sehr beachtenswerth, dass nach unseren Versuchen jeder der genannten fünf Salzmodificationen eine eigene Löslichkeit in Wasser zukommt, welche für 18° folgende Werthe ergeben hat.

	Salzform	Spec. Gewicht der gesättigt. Lösung	Gewichtsprocente $CaCrO_4$	Mol. Wasser auf 1 Mol. Salz	Mol. Salz auf 100 Mol. Wasser
1.	α-Dihydrat	1.149	14.3	51.9	1.93
2.	β-Dihydrat	1.105	10.3	75.2	1.33
3.	Monohydrat	1.096	9.6	81.6	1.22
4.	Hemihydrat	1.044	4.4	193	0.51
5.	Anhydrid	1.023	2.3	370	0.27

Hierbei ist zu bemerken, dass die Erreichung des Gleichgewichtszustandes um so schwieriger ist, je mehr sich die Reihe dem Anhydrid nähert. Bei diesem ist das Ziel nur durch wochenlanges Schütteln der festen Substanz mit Wasser erreichbar, während bei einer kurzen Berührung damit das Salz fast unlöslich erscheint.

Die Löslichkeitscurven solcher Salze, welche in mannichfachen Hydratzuständen auftreten, bilden gewöhnlich eine Zickzacklinie, deren Knicke den Uebergangspunkten der einzelnen Krystallgattungen entsprechen.

Bei dem Calciumchromat liegt ein ungewöhnlicher Fall vor.

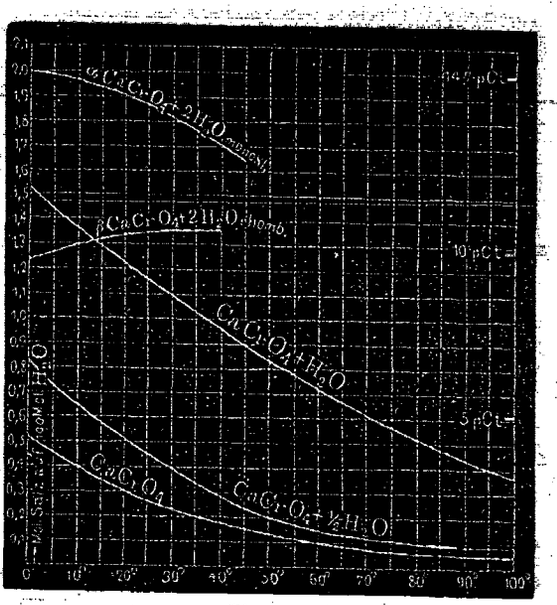


Fig. 1.

Von den Einzelcurven entspricht, wie man aus der Zeichnung ersieht, nur diejenige des β-Dihydrates einer Zunahme der Löslichkeit mit steigender Temperatur, alle übrigen einer Abnahme. Es giebt auf der ganzen Curventafel nur einen einzigen Uebergangspunkt, welcher aus der Kreuzung der Curven des β-Dihydrates und des Monohydrates bei ca. 12° hervorgeht. Im übrigen laufen die Curven in verschiedenen Neigungen neben einander her.

Die Curven für die höheren Concentrationen gehören ohne Zweifel dem metastabilen Gebiete an. Ebenso unzweifelhaft tritt das Anhydrid ausschliesslich als stabile Modification auf, denn es ist, unähnlich dem gebrannten Gyps, auch bei jahrelanger Berührung mit Wasser nicht befähigt, in den hydratischen Zustand überzugehen.

Man wird durch dieses Verhalten an den todtgebrannten Gyps erinnert, welcher noch der näheren Untersuchung bedarf.

Bereits oben wurde betont, dass die hydratischen Modificationen des Calciumchromates die Fähigkeit haben, oberhalb 36° freiwillig in das Anhydrid überzugehen. Diesem gegenüber konnte man sie daher sämmtlich als labil betrachten.

Bei dem Monohydrat erfolgt jedoch dieser Uebergang nur unter besonders günstigen Bedingungen, und überdies so langsam, dass er sich flüchtiger Beobachtung entzieht. An den schönen Krystallen dieser Verbindung ist bei mittlerer Temperatur in Berührung mit der Lösung keine Veränderung bemerkt worden, und sie können Monate lang an der Luft liegen, ohne zu verwittern.

Dem Monohydrat kommt demnach eine grosse Haltbarkeit zu. Denkt man bei der Betrachtung dieser Substanz an einen Gegensatz, so würden zunächst die beiden Hydrate in Betracht kommen, welche sich ihm gegenüber labil verhalten.

Diese Ueberlegung führt zu der Erkenntniss, dass das Monohydrat zum Anhydrid trotz der grossen Unterschiede in der Löslichkeit nicht in der Beziehung steht, wie eine labile zur stabilen Modification.

Ob man berechtigt ist, die Unveränderlichkeit dieser Hydratform als eine Vergrösserungserscheinung aufzufassen, müssen spätere Untersuchungen lehren.

Die Unabhängigkeit des Salzhydrates neben dem Anhydrid erinnert einerseits an die parallele Existenz der Hydroxyde und Oxyde von Metallen, andererseits an Derivate der organischen Chemie, bei welchen ein Austritt der Elemente des Wassers mit der Constitution den chemischen Charakter der Verbindung völlig verändert: Alkohol, Aether, Aethylen sind dafür klassische Beispiele.

Die Existenz des Hemihydrates lässt darauf schliessen, dass in dieser Substanz zwei Moleküle $CaCrO_4$ durch Vermittelung von Sauerstoff mit einander vereinigt sind. Es ist wohl nicht wahrscheinlich, dass bei dem Austritt des letzten Wassers eine Trennung dieser Gruppen erfolgt; man gelangt vielmehr zu der Vorstellung, dass vermuthlich auch das Anhydridmolekül mehrere dieser $CaCrO_4$-Gruppen enthält.

Dies würde bedeuten, dass diese Atomgruppe für sich nicht existenzfähig ist, sondern nur den Werth eines Radicals besitzt, welches befähigt ist, einerseits mit Wasser Hydrate, andererseits ohne Wasser polymere Moleküle zu bilden.

Diese Vorstellung deckt sich mit Hypothesen, welche man schon längst über die Natur der wasserfreien Salze ausgesprochen hat, und

sie erscheint im Hinblick auf die beschriebenen Beobachtungen besonders plausibel.

Die Hydrate des Calciumchromates sind keine lockeren Molecularverbindungen im Sinne der älteren Chemie, weil weder sie das Wasser leicht verlieren, noch das Anhydrid dasselbe zu binden vermag. Man hat also Grund zu der Annahme, dass hier echte »Structurverbindungen« vorliegen, deren Unterschiede mit tiefgreifenden Aenderungen des Moleküls einhergehen.

Bei der anerkannten Sechswerthigkeit des Chroms wird für das Dihydrat das Schema $Cr\begin{cases}(O)\\(O)\\((OH)_4\end{cases}Ca$ in Betracht kommen, welches für die Umwandelung sowohl in isomere Modificationen als auch in wasserärmere und wasserfreie Formen den nöthigen Spielraum gewährt.

Bei der grossen Verschiedenheit der erwähnten Modificationen des Calciumchromates ist die Frage berechtigt, ob nicht auch die Lösungen, welche mit diesen im Gleichgewicht stehen, von einander qualitativ verschieden sind wie etwa bei den allotropen Formen der Phosphorsäure. Diese Frage ist zu verneinen. Werden die gesättigten Lösungen durch Verdünnen mit Wasser auf die gleiche Concentration gebracht, so erweisen sie sich als identisch. Sie zeigen die gleiche Färbung, die gleichen chemischen Reactionen, die gleiche elektrische Leitfähigkeit und hinterlassen bei dem Verdunsten alle die Krystalle des rhombischen Dihydrates. Man kann sich durch Gefrierpunktsbestimmungen leicht davon überzeugen, dass dem Chromat innerhalb der Lösungen das einfache Molekül $CaCrO_4$ zukommt, und es spricht Manches dafür, dass dasselbe chemisch mit Wasser vereinigt ist. Andererseits könnte man daran denken, das Anhydrid in wasserfreie Lösungsmittel überzuführen, um durch Gefrier- oder Siedepunktsbeobachtungen seine Molekulargrösse festzustellen. Aber abgesehen davon, dass es an derartigen Lösungsmitteln fehlt, würden solche Beobachtungen für die Constitution der Körper im festen Zustande nichts aussagen. Die Molekulargrösse der aufgeführten fünf Krystallgattungen des Calciumchromates bleibt daher thatsächlich unbestimmt.

Die Veränderungen, welche das Calciumchromat in Berührung mit Wasser durch Temperaturwechsel erfährt, sind in den vorliegenden Versuchen an der Hand von Löslichkeitsbestimmungen kenntlich gemacht worden. Wie bekannt, werden dieselben vor allem durch Aenderungen der Dampfspannung bedingt. Diese für die in Betracht kommenden festen und flüssigen Phasen zu bestimmen, muss das Ziel späterer Versuche sein. Wie fruchtbar dieser schwierige Weg für

das Verständniss der Löslichkeitsänderungen zu werden verspricht, ist erst kürzlich durch van't Hoff und Armstrong[1]) an dem Beispiel des Calciumsulfates gezeigt worden.

Charlottenburg. December 1900.

620. Robert Funk: Ueber die Natriumsalze einiger, der Schwefelsäure analoger zweibasischer Säuren. Studien über die Löslichkeit der Salze. VI.

[Mittheilung aus der Phys.-techn. Reichsanstalt.]

(Eingegangen am 24. December.)

Der Gruppe Schwefel, Selen und Tellur schliessen sich nach dem natürlichen System noch Chrom, Molybdän und Wolfram insofern an, als alle diese Elemente zweibasische Säuren vom Typus der Schwefelsäure bilden. Im Weiteren kann man ausserdem noch Mangan und Uran dahin rechnen. Die Salze dieser Familie sind zwar grösstentheils ihrer Zusammensetzung nach bekannt, ausser den Sulfaten in ihren Eigenschaften aber und insbesondere hinsichtlich ihrer Löslichkeit in Wasser noch wenig studirt. Dies gilt auch für die Natriumsalze, die in ihrer Zusammensetzung dem Natriumsulfat analog sind. Die kürzlich veröffentlichte Arbeit von Mylius und Funk[2]) über die Chromate des Natriums gab Veranlassung, auch über die Gleichgewichtszustände der übrigen Natriumsalze der genannten Familie einige Beobachtungen zu sammeln. Diese Salze können, soweit sie nach dem Typus des normalen Natriumsulfates gebildet sind, mit Ausnahme des Natriumtellurates und Natriumuranates als leicht löslich bezeichnet werden.

Das Natriummanganat wird von Gentele[3]) als krystallisirtes Hydrat mit 10 Molekülen Wasser beschrieben; die Krystalle sollen blassgrün und sehr leicht löslich sein. Meine Versuche, zu krystallisirtem Natriummanganat zu gelangen, sind jedoch fehlgeschlagen, ich erhielt zwar krystallinische Massen, aber dieselben bestanden aus farblosen Krystallen von Soda, welche in einer tief dunkelgrünen Mutterlauge eingebettet lagen. Die Existenz einer dem Glaubersalz entsprechenden Form des Natriummanganats erscheint daher fraglich; sollte sie existiren, so würde man fast schwarze Krystalle erwarten müssen.

[1]) van't Hoff und Armstrong, Sitzungsber. d. Berl. Akad. 28, 559.

[2]) Mylius und Funk, Wissensch. Abhandl. d. Phys.-techn. Reichsanst. III, 449, 1900. Im Auszuge: Diese Berichte 33, 3686.

[3]) Gentele, Journ. für prakt. Chem. 82, 58.

1. Natriumselenat.

Vom Natriumselenat, Na_2SeO_4, sind zwei Modificationen bekannt, das wasserfreie Salz, welches nach Mitscherlich oberhalb 40° aus der wässrigen Lösung auskrystallisirt, und ein bei Zimmertemperatur stabiles Hydrat mit 10 Mol. Wasser. Die Analyse dieses Salzes ergab folgenden Wassergehalt:

$Na_2SeO_4 + 10\,H_2O$. Ber. H_2O 48.78. Gef. H_2O 50.09.

Ueber die Löslichkeit des Natriumselenates geben Mitscherlich und v. Hauer[1]) an, dass dieselbe bei 33° entsprechend der des Natriumsulfates am grössten ist. Meine Löslichkeitsbestimmungen ergaben für die beiden Modificationen folgende Werthe:

Salzform	t	Procente der Lösung an wasserfreiem Salz	Moleküle Wasser auf 1 Mol. wasserfreies Salz	Moleküle wasserfreies Salz auf 100 Mol. Wasser
$Na_2SeO_4 + 10\,H_2O$	0°	11.74	79.08	1.26[2])
	+ 15°	25.01	31.48	3.18
	+ 25.2°	36.91	17.95	5.57
»	+ 27°	39.18	16.30	6.13
»	+ 30°	44.05	13.33	7.50
Na_2SeO_4	+ 35.2°	45.47	12.59	7.94
»	+ 39.5°	45.26	12.70	7.87
»	+ 50°	44.49	13.10	7.63
»	+ 75°	42.83	14.00	7.14
»	+ 100°	42.14	14.42	6.93

Man ersieht aus den Löslichkeitscurven beider Modificationen (vergl. Fig. 1 auf S. 3699), dass der Uebergangspunkt im Sinne der Angaben von Mitscherlich und v. Hauer bei etwa 32° liegt. Die Curve des Dekahydrates steigt bis zu diesem Punkte steil an, die Löslichkeit des wasserfreien Salzes nimmt mit steigender Temperatur ab. Das Dekahydrat des Natriumselenates ist nach Mitscherlich dem Glaubersalz isomorph, und das Löslichkeitsmaximum beider Salze liegt bei der gleichen Temperatur. Es ist nicht wahrscheinlich, dass das Letztere wirklich der Fall ist, voraussichtlich wird man eine kleine Differenz finden; tensimetrische oder dilatometrische Messungen sind nothwendig, den Uebergangspunkt bei dem Natriumselenat genauer festzustellen.

Der Uebergang des Dekahydrates in das Anhydrid erfolgt bei dem Natriumsulfat nach neueren Beobachtungen ohne Bildung eines wasserärmeren Hydrates. Auch bei dem Selenat ist es mir trotz mehrfacher Versuche nicht gelungen, Zwischenproducte zu beobachten

[1]) Pogg. Ann. 17, 138; Journ. für prakt. Chem. [1] 80, 317.

[2]) Von Hrn. Dr. Meuser bestimmt.

insbesondere konnte ich durch Abkühlen übersättigter Lösungen des wasserfreien Salzes nicht ein Dihydrat isoliren, dessen Existenz man durch die Beziehung zum Natriumtellurat für möglich halten könnte. Falls derartige Hydrate des selensauren Natriums existiren, würden sie jedenfalls dem Dekahydrat gegenüber labil sein wie das Heptahydrat des Natriumsulfates.

2. Natriumtellurat.

Während das selensaure Natrium in der Form des Dekahydrates dem Glaubersalz völlig entspricht, ist vom tellursauren Natrium nur ein Dihydrat, $Na_2TeO_4 + 2H_2O$, bekannt. Ich habe vergeblich versucht, auch hier ein Hydrat mit 10 Mol. Wasser herzustellen. Auch das tellursaure Natrium bildet auffallende Uebersättigungserscheinungen und vermag, wie es scheint, in mehreren Modificationen aufzutreten; schon Berzelius hat hierüber Andeutungen gemacht. Die Verfolgung dieses Gebietes ist aber durch die für die Beobachtung ungünstigen Krystallisationsverhältnisse erschwert; das Studium des schwer löslichen Natriumtellurates soll daher den Gegenstand einer besonderen Versuchsreihe bilden; hier sollen nur die Beobachtungen über Salze mitgetheilt werden, welche dem Natriumsulfat ähnlich sind.

3. Natriummolybdat.

Das normale Natriumsalz der Molybdänsäure, Na_2MoO_4, gewinnt man leicht, wenn man eine Lösung von Molybdänsäure unter Erwärmen mit kohlensaurem Natrium versetzt, solange noch Aufbrausen stattfindet und das concentrirte Filtrat krystallisiren lässt. Man erhält so perlglänzende Schuppen eines Hydrates mit 2 Mol. Wasser; das Hydrat geht durch Erhitzen auf 100° in das wasserfreie Salz über. Ausser diesen beiden Modificationen beschreibt Gentele[1] noch ein wasserreicheres Salz, welches er durch Krystallisation zwischen 0° und 6° erhielt. Dasselbe stellt nach seinen Angaben lange, gestreifte Säulen dar von dem Aussehen des Glaubersalzes.

Die Krystalle wurden in der Stubenwärme trübe und zerflossen allmählich unter Bildung des Dihydrates. Delafontaine[2] konnte ein solches Salz nicht darstellen. Nach meinen Beobachtungen existirt es aber und stellt bis etwa + 10° die stabile Hydratform des Natriummolybdates dar; es zeigt im Uebrigen genau das von Gentele angegebene Verhalten, kann nach seiner Vorschrift leicht gewonnen werden und entspricht auch meiner Analyse nach dem Hydrat $Na_2MoO_4 + 10H_2O$.

$Na_2MoO_4 + 10H_2O$. Ber. H_2O 46.63. Gef. H_2O 47.26.

[1] Journ. für prakt. Chem. 84, 411.
[2] Journ. für prakt. Chem. 95, 140.

Ueber die Löslichkeit des Natriummolybdates liegen keine numerischen Angaben vor. Meine Bestimmungen ergaben dafür die folgenden Werthe:

Salzform	t	Procente der Lösung an wasserfreiem Salz	Moleküle Wasser auf 1 Mol. wasserfreies Salz	Moleküle wasserfreies Salz auf 100 Mol. Wasser
$Na_2MoO_4 + 10\,H_2O$	0°	30.63	25.92	3.86
»	+ 4°	33.83	22.38	4.47
»	+ 6°	35.58	20.72	4.83
»	+ 9°	38.16	18.54	5.39
$Na_2MoO_4 + 2\,H_2O$	+ 10°	39.28	17.70	5.65
»	+ 15.5°	39.27	17.70	5.65
»	+ 32°	39.32	17.30	5.78
»	+ 51.5°	41.27	16.28	6.14
»	+ 100°	45.57	13.67	7.32

Die Analyse der Lösungen geschah durch Eindampfen und schwaches Glühen.

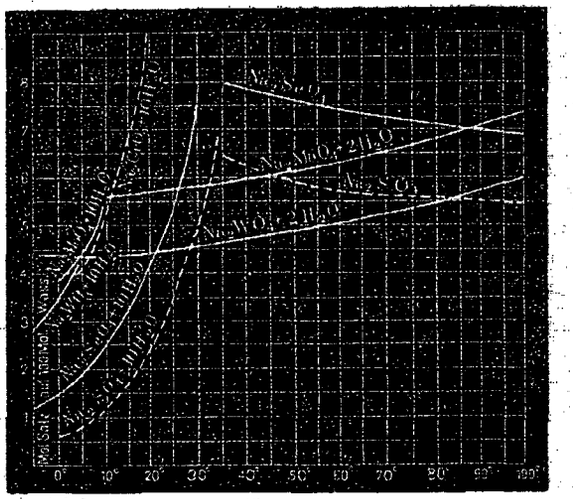


Fig. 1.

Aus der Curvenzeichnung ersieht man, dass der Uebergangspunkt der beiden Hydrate bei 10—11° liegt. Das Dekahydrat zeigt einen steilen Curvenverlauf wie das entsprechende Hydrat des Natriumsulfates, Natriumchromates und Natriumselenates; bei 10—11° zweigt sich die Curve des Dihydrates ab, welche fast geradlinig bis 100° verläuft. Das Dihydrat ist bei 100° neben seiner Lösung noch be-

ständig, giebt aber im Trockenschrank bei derselben Temperatur leicht alles Wasser ab. Wo der Uebergangspunkt beider Salzformen liegt, bedarf noch näherer Feststellung.

Natriumwolframat.

Das bei Zimmertemperatur stabile normale Natriumwolframat stellt glänzende Krystalle dar von der Zusammensetzung $Na_2WO_4 + 2H_2O$.

$Na_2WO_4 + 2H_2O$. Ber. H_2O 10.91. Gef. H_2O 11.06.

Das Hydrat ist luftbeständig und zeigt keine Neigung zum Verwittern. Das normale Natriumwolframat ist in Wasser leicht löslich und kann aus diesem Grunde nicht mit den sauren Salzen der Wolframsäure verwechselt werden. Ueber die Löslichkeit des Salzes liegen verschiedene Angaben von Vauquelin und Hecht, Anthon und Riche [1]) vor, welche mit den von mir ermittelten Werthen, wie aus den weiter unten mitgetheilten Zahlen ersichtlich ist, nur wenig übereinstimmen. Die angewandten Präparate mögen nicht immer rein gewesen sein, auch haben die genannten Autoren, wie es bei vielen älteren Angaben hinsichtlich der Löslichkeit von Salzen der Fall ist, keine Rücksicht auf die bei verschiedenen Temperaturen möglichen Modificationen genommen.

Bekannt ist ausser dem Dihydrat noch das wasserfreie Salz, welches man aus dem Ersteren durch Erhitzen erhält. Auf ein wasserreicheres Hydrat war das Salz bisher vermuthlich nicht geprüft worden; das Verhalten des sehr ähnlichen molybdänsauren Natriums legte diese Prüfung aber nahe. Es hat sich bei meinen Versuchen gezeigt, dass auch von dem Wolframat ausser dem wasserfreien und dem zweifach hydrirten Salz unterhalb 6° noch eine stabile wasserreichere Modification existirt, in welche das Dihydrat beim Schütteln mit kaltem Wasser übergeht. Das neue Hydrat krystallisirt aus der bei Zimmertemperatur gesättigten Lösung beim Abkühlen auf 0° in reichlicher Menge aus und ergab, in der Kälte zwischen Filtrirpapier abgepresst, bei der Analyse folgenden Wassergehalt:

$Na_2WO_4 + 10H_2O$. Ber. H_2O 38.13. $Na_2WO_4 + 11H_2O$. Ber. H_2O 41.95.
Gef. H_2O 40.19.

Es liegt mithin das Hydrat $Na_2WO_4 + 10H_2O$ vor, welches sich den übrigen Dekahydraten unserer Salzreihe an die Seite stellt. Es zerfliesst schon wenig über + 6° unter Abscheidung des Dihydrates.

Für die Löslichkeit des Dihydrates und des Dekahydrates wurden folgende Werthe gefunden:

[1]) Gmelin-Kraut, 6. Auflage II., 2, S. 128.

Salzform	t	Procente der Lösung an wasserfreiem Salz	Moleküle Wasser auf 1 Molekül wasserfreies Salz	Moleküle wasserfreies Salz auf 100 Moleküle Wasser
$Na_2WO_4 + 10\,H_2O$	-5^0	30.60	37.04	2.70
»	-4^0	31.87	34.92	2.86
»	-3.5^0	32.98	33.19	3.01
»	-2^0	34.52	30.90	3.23
»	0^0	36.54	28.37	3.52
»	$+3^0$	39.20	25.33	3.95
»	$+5^0$	41.02	23.48	4.26
$Na_2WO_4 + 2\,H_2O$	-3.5^0	41.67	22.87	4.37
»	$+0.5^0$	41.73	22.80	4.39
»	$+21^0$	42.27	22.30	4.48
»	$+43.5^0$	43.98	20.80	4.81
»	$+80.5^0$	47.65	17.95	5.57
»	$+100^0$	49.31	16.79	5.95

Die folgenden Werthe gestatten einen Vergleich mit den früheren Beobachtungen:

Ein Gewichtstheil Dihydrat verlangt zur Lösung:

bei	nach Vauquelin und Hecht	nach Anton	nach Riche	nach Funk	
21°	4	1.1	1.8	1.11	Theile Wasser
100°	2	0.5	0.81	0.81	» »

Obwohl, wie die Curvenzeichnung andeutet, der Umwandlungspunkt der beiden Hydrate bei etwa $+6^0$ liegt, konnte die Löslichkeit des Dihydrates im labilen System noch über 0^0 hinaus verfolgt werden. Bei 0^0 liefert also das Natriumwolframat zwei gesättigte Lösungen von wesentlich verschiedener Concentration.

Das Natriumwolframat erscheint in seinen Hydratmodificationen und seiner Löslichkeit dem entsprechenden Molybdat ausserordentlich ähnlich. Die Curven der jedesmal zusammengehörenden Hydrate laufen fast parallel zu einander, und auch bei dem Natriumwolframat zeigt sich das Dihydrat noch bei 100° neben seiner Lösung haltbar, während es im Trockenschrank auf 100° erhitzt, leicht alles Wasser abgiebt.

Da es sich in der vorliegenden Mittheilung um eine vergleichende Uebersicht handelt, so sind die bereits bekannten Löslichkeitscurven für das Natriumsulfat und das Natriumchromat als punktirte Linien mit in die Zeichnung Fig. I aufgenommen.

Die Löslichkeit der erwähnten fünf Salze entspricht bei 18° folgenden Werthen:

Salzform	Spec. Gewicht der Lösung	Procente an wasserfreiem Salz	Mol.-Salz auf 100 Mol. Wasser
Sulfat . . . $Na_2SO_4 + 10\,H_2O$	1.140	14.46	2.1
Selenat . . . $Na_2SeO_4 + 10\,H_2O$	1.315	29.00	3.9
Wolframat . . $Na_2WO_4 + 2\,H_2O$	1.573	42.00	4.4
Molybdat . . $Na_2MoO_4 + 2\,H_2O$	1.437	39.40	5.7
Chromat . . $Na_2CrO_4 + 10\,H_2O$	1.432	40.10	7.4

So wichtig diese Werthe für die chemische Praxis sind, so wenig sind sie zum Vergleiche der fünf Salze geeignet, denn die mit den gesättigten Lösungen im Gleichgewicht stehenden Krystallgattungen sind von einander wesentlich verschieden.

Die Analogie dieser Salze im Verhalten zu Wasser tritt aber sofort in's Auge, wenn man an der Hand der graphischen Darstellung die Löslichkeit bei niedriger Temperatur verfolgt. Hier hat man es bei allen fünf Salzen mit den analogen, vielleicht sämmtlich isomorphen Hydraten $Na_2RO_4 + 10\,H_2O$ zu thun. Hinsichtlich der Beständigkeit dieser Dekahydrate ist es bemerkenswerth, dass ihre Existenz auf das Gebiet niedriger Temperatur beschränkt ist, wenn dem der Säure zu Grunde liegenden Element R ein hohes Atomgewicht zukommt. Die Grenztemperaturen sind aber keineswegs von diesen Atomgewichten abhängig:

Salzform	Atomgewicht	Uebergang des Dekahydrates unter Verlust von Wasser
$Na_2WO_4 + 10\,H_2O$	W = 184	ca. 6°
$Na_2MoO_4 + 10\,H_2O$	Mo = 96	» 11°
$Na_2CrO_4 + 10\,H_2O$	Cr = 52.1	» 19°
$Na_2SeO_4 + 10\,H_2O$	Se = 79.1	» 32°
$Na_2SO_4 + 10\,H_2O$	S = 32	» 32°

Für die Löslichkeit der Dekahydrate erhält man bei 0° die folgenden Werthe, welche völlig miteinander vergleichbar sind.

Salzform	Procente an wasserfreiem Salz	Mol.-Salz auf 100 Mol. Wasser
Sulfat . . . . . $Na_2SO_4 + 10\,H_2O$	4.78	0.60
Selenat . . . . . $Na_2SeO_4 + 10\,H_2O$	11.74	1.26
Chromat . . . . . $Na_2CrO_4 + 10\,H_2O$	24.07	3.52
Wolframat . . . . . $Na_2WO_4 + 10\,H_2O$	36.54	3.52
Molybdat . . . . . $Na_2MoO_4 + 10\,H_2O$	30.63	3.36

Hier erscheint die molekulare Löslichkeit um so kleiner, je »stärker« die Säure ist, von welcher die Salze sich ableiten.

Die Löslichkeitscurven der Dekahydrate sind steil aufwärts gerichtet und haben einen deutlich parallelen Verlauf, welcher der Zusammengehörigkeit der Salzformen zur Bestätigung dient. Die Reihenfolge in der Löslichkeit sollte dieselbe bleiben bis zu den Temperaturen der normalen Schmelzpunkte, bei welchen die Concentration der Lösung der Zusammensetzung des festen Hydrates entspricht.

Da die vorliegenden Salze aber nicht »im Krystallwasser« schmelzen, sondern, bevor es dazu kommt, andere Krystallgattungen absondern, so erreicht die Vergleichbarkeit der Löslichkeitscurven ein frühzeitiges Ende.

Bei mittleren Temperaturen kann man die Salze nach ihrer Löslichkeit nur paarweise vergleichen. Wolframat und Molybdat liefern Dihydrate, deren Löslichkeit mit steigender Temperatur wächst, und deren Curven parallel, aber viel flacher verlaufen als diejenigen der Dekahydrate.

Die Curven vom Sulfat und Selenat, welche der wasserfreien Form der Salze entsprechen, haben ebenfalls einen parallelen Verlauf, nur dass sie eine mit der Temperaturerhöhung abnehmende Löslichkeit kennzeichnen.

Das Chromat stellt, soweit sein Tetrahydrat in Frage kommt, einen dritten Typus dar.

Wie hier bei 0° die Dekahydrate zur Vergleichung der fünf Salze benutzt worden sind, so können bei Temperaturen um 100° die wasserfreien Salze dazu dienen; das von mir gesammelte Beobachtungsmaterial reicht für diesen Zweck jedoch nicht völlig aus.

Charlottenburg. November 1900.

621. Ferd. Tiemann: Ueber die Verbindungen der Cyclo-Citral-Reihe.

[Veröffentlicht von R. Schmidt.]

(Eingegangen am 22. December.)

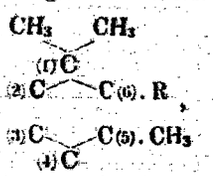
Nachdem Tiemann und Krüger[1]) gezeigt hatten, dass das Pseudojonon durch Einwirkung von Säuren in ein isomeres Keton von niedrigerem Siedepunkt und höherem spec. Gewicht, das Jonon, verwandelt wird, wiesen Tiemann und Semmler[2]) nach, dass ganz allgemein die Verbindungen der Citral-Reihe durch Säuren in isomere, cyclische Verbindungen von analoger Structur wie das Jonon um-

[1]) Diese Berichte 26, 2693. [2]) Diese Berichte 26, 2725.

gelagert werden. Diese Umlagerung geschieht, indem unter Ringschluss zwischen den Kohlenstoffatomen 1 und 6 der für die Verbindungen der Citral-Reihe charakteristischen Kohlenstoffkette:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C_{1}\!:\!CH_{2}\!.\!CH_{3}\!.\!CH_{4}\!.\!C(CH_3)_{5}\!:\!CH_{6}\!.R.$$

sich ein cyclisches Gebilde folgender Structur bildet:



ein Kohlenstoff-Skelett, welches die Verbindungen der Cyclo-Citral-Reihe charakterisirt. Letztere unterscheiden sich dagegen durch die Lage einer im Ringe vorhandenen Aethylenbindung und durch die Natur der am Kohlenstoffatom 6 haftenden Atomgruppe.

Die weitere Untersuchung des Jonons[1]) ergab sodann, dass dieses nicht, wie anfangs angenommen, eine einheitliche Substanz, sondern ein Gemisch zweier isomerer Ketone $C_{13}H_{20}O$ darstellt, welche als α-Jonon und β-Jonon bezeichnet wurden. Diesen beiden Bestandtheilen des Jonons entsprechen indessen nicht zwei verschiedene Pseudojonone. Obwohl Letzteres, wie das Citral, in mehreren stereoisomeren Formen existirt, so liefert doch jede dieser raumisomeren Formen stets ein Gemisch von α-Jonon und β-Jonon[2]).

Das Verhältniss, in welchem beide Bestandtheile im Jonon vorhanden sind, hängt von der Natur der zur Umwandlung benutzten Säure ab.

In den folgenden Abhandlungen wird nun der Beweis erbracht, dass auch alle anderen Verbindungen der Cyclo-Citral-Reihe in je zwei isomeren Formen existiren und dass bei der Inversion der Glieder der Citral-Reihe stets ein Gemisch dieser beiden Isomeren entsteht. Dieselben entsprechen in ihrer Constitution dem α-Jonon und β-Jonon und sollen daher als α-Reihe und β-Reihe bezeichnet werden.

Die Verbindungen dieser beiden Reihen unterscheiden sich durch die Lage der im Ringe enthaltenen Aethylenbindung. Die Angehörigen jeder einzelnen Reihe liefern daher auch, ihrer analogen Structur entsprechend, die gleichen Abbauproducte.

Während bei dem Jonon selbst die Zerlegung in seine beiden Bestandtheile gelungen ist[3]), war dies bei dem Cyclo-Geraniolen und

[1]) F. Tiemann, diese Berichte 31, 867.

[2]) F. Tiemann, diese Berichte 32, 119; 33, 880, 883.

[3]) F. Tiemann, diese Berichte 31, 867; D. R.-P. 106542; Chem. Centralblatt 1900 I, 576.

dem Cyclo-Geraniumsäurenitril bisher nicht möglich. Durch das Studium ihrer Abbauproducte wurde indessen auch bei ihnen der Beweis erbracht, dass diese Verbindungen gleichfalls Gemische von α-Cyclo-Geraniolen und β-Cyclo-Geraniolen, bezw. α-Cyclo-Geraniumsäurenitril und β-Cyclo-Geraniumsäurenitril darstellen.

In gleicher Weise entstehen bei der Inversion der Geraniumsäure beide Isomere neben einander. Die aus dem Reactionsgemisch sich abscheidenden Krystalle, welche früher als Isogeraniumsäure beschrieben sind[1]), haben sich als α-Cyclo-Geraniumsäure erwiesen. In den Mutterlaugen dieser Säure lässt sich durch das Studium der Oxydationsproducte auch die Anwesenheit der β-Cyclo-Geraniumsäure nachweisen.

Das Citral selbst wird durch die Einwirkung von Säuren äusserst leicht in Cymol umgelagert[2]). Aus diesem Grunde ist eine directe Ueberführung des Aldehyds in das entsprechende cyclische Isomere bisher nicht ausführbar gewesen.

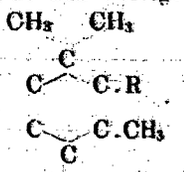
Hr. A. Strebel machte nun die Beobachtung, dass die Citralidencyanessigsäure[3]) sich wie alle übrigen Verbindungen der Citral-Reihe durch Säuren invertiren lässt und dass aus der entstehenden Cyclo-Citralidencyanessigsäure durch Einwirkung von Alkalien das gesuchte Cyclo-Citral abgespalten werden kann[4]). Ich bin Hrn. Strebel zu Dank verpflichtet für die Bereitwilligkeit, mit welcher er mir das wissenschaftliche Studium dieser Reaction überlassen hat. Die Abspaltung des Cyclo-Citrals aus der nach der allgemeinen Reaction zu erhaltenden Cyclo-Citralidencyanessigsäure ermöglicht sich durch die ungewöhnliche Beständigkeit des Cyclo-Citrals, zumal auch gegen die Einwirkung von Alkalien.

Aus dem rohen Cyclo-Citral lässt sich mit Hülfe des Semicarbazons mit Leichtigkeit das reine β-Cyclo-Citral gewinnen, da das Semicarbazon ein vorzügliches Krystallisationsvermögen besitzt und die für Aldehyd-Semicarbazone bemerkenswerthe Eigenschaft zeigt, sich durch Säuren leicht und quantitativ spalten zu lassen. Wie gegen Alkalien erweist sich das β-Cyclo-Citral auch gegen Säuren relativ beständig. Dagegen oxydirt es sich, ähnlich dem Benzaldehyd, schon an der Luft zu der entsprechenden β-Cyclo-Geraniumsäure. Durch Condensation mit Aceton nach der Claisen'schen Reaction wird das β-Cyclo-Citral annähernd quantitativ in β-Jonon übergeführt.

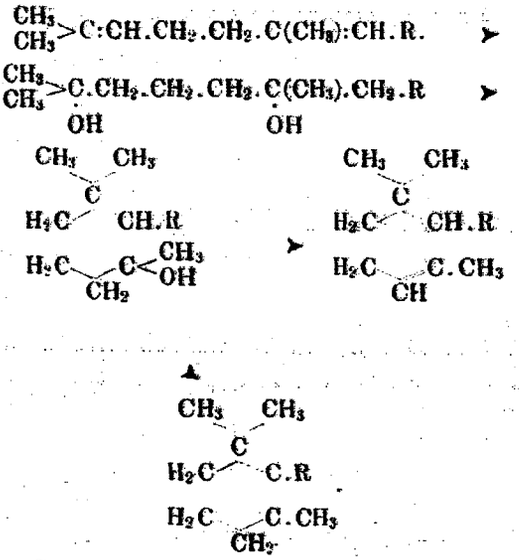
[1]) F. Tiemann und Semmler, diese Berichte 26, 2725; F. Tiemann und R. Schmidt, diese Berichte 31, 881.
[2]) F. Tiemann, diese Berichte 32, 107.
[3]) F. Tiemann, diese Berichte 31, 3329; 33, 882.
[4]) D. R.-P. 108335.

Schon hieraus ergiebt sich die analoge Constitution des β-Cyclo-Citrals, der β-Cyclo-Geraniumsäure und des β-Jonons.

Die Form des den Verbindungen der Cyclo-Citral-Reihe eigenthümlichen Kohlenstoff-Skelettes ergab sich schon aus den ersten Arbeiten über diese Körper von Tiemann und Krüger[1]), sowie Tiemann und Semmler[2]) und wurde später durch eine scharfsinnige Untersuchung von v. Baeyer und Villiger[3]) bestätigt.



Für Verbindungen eines solchen Typus ist durch die Lage einer Aethylenbindung im Ringe die Möglichkeit von vier Isomeren gegeben. Von diesen kommen indessen bei den Verbindungen, welche durch Inversion der entsprechenden Glieder der aliphatischen Citral-Reihe entstehen, gemäss folgendem Schema nur zwei Isomere in Betracht[4]):



Um die Stelle der Aethylenbindung endgültig zu erweisen, wurde bereits früher der systematische Abbau des Jonons[5]) und der α-Cyclo-Geraniumsäure[6]) herangezogen. Als für diese Entscheidung wichtige

[1]) Diese Berichte 26, 2675.
[2]) Diese Berichte 26, 2708. [3]) Diese Berichte 32, 2429.
[4]) F. Tiemann und R. Schmidt, diese Berichte 31, 882.
[5]) F. Tiemann, diese Berichte 31, 857, 873.
[6]) F. Tiemann und R. Schmidt, diese Berichte 31, 882.

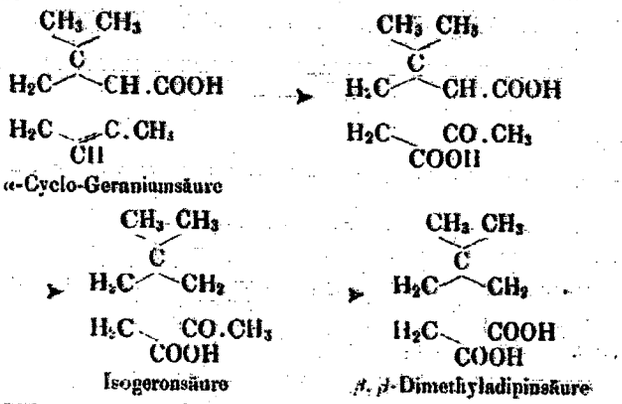
Oxydationsproducte wurden hierbei zwei Ketonsäuren, die Geronsäure und die Isogeronsäure, aufgefunden, welche bei weiterer Oxydation zwei isomere *gem*-Dimethyladipinsäuren lieferten. Diese Säuren waren bis dahin noch unbekannt, und es konnte daher nur aus anderen, bei der Oxydation entstehenden Nebenproducten ein vorläufiger Schluss auf ihre Constitution gezogen werden.

Inzwischen sind aber auch die hierdurch begründeten Zweifel behoben, wobei allerdings die Entscheidung in dem Sinne gefallen ist, dass die früheren Bezeichnungen der Adipinsäuren als α,α-Säure und β,β-Säure mit einander zu vertauschen sind.

Hr. G. Blanc[1]) hat beim Abbau der Dihydroisolauronsäure eine Dimethyladipinsäure erhalten, welche unzweifelhaft die α,α-Dimethyladipinsäure sein muss, und hat uns diese Säure in dankenswerther Weise zur Verfügung gestellt. Der genaue Vergleich ergab die vollständige Identität mit der *gem*-Dimethyladipinsäure aus β-Jonon und die Verschiedenheit mit der, früher als α,α-Dimethyladipinsäure bezeichneten Säure aus α-Cyclo-Geraniumsäure.

Gleichzeitig mit Hrn. Blanc hatte ich eine Entscheidung der Frage in anderer Weise angestrebt und war in einer gemeinsam mit Hrn. Dr. H. Tigges ausgeführten Arbeit zu dem Ergebniss gekommen, dass die aus der α-Cyclo-Geraniumsäure entstehende Säure die β,β-Dimethyladipinsäure sein muss.

Wie ich dies bei der Beschreibung der Geronsäure bereits besprochen habe[2]), verdankt entweder diese oder die isomere Isogeronsäure ihre Entstehung der Ketonspaltung einer als Zwischenproduct anzunehmenden substituirten Acetessigsäure. Hrn. Tigges ist es nun gelungen, dies gesuchte Zwischenproduct bei dem Abbau der α-Cyclo-Geraniumsäure zu fassen. Damit ist aber erwiesen, dass die aus dieser Säure entstehende Adipinsäure nur die β,β-Dimethyladipinsäure sein kann:

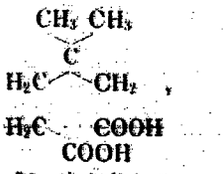


[1]) Bull. soc. chim. 23, 273.

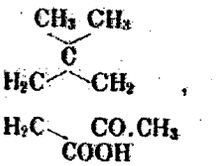
[2]) Diese Berichte 31, 862.

Alle Cyclo-Citralverbindungen der α-Reihe lassen sich nun durch den Abbau auf die Isogeronsäure (Semicarbazon: Schmp. 198°) und die β,β-Dimethyladipinsäure zurückführen; diejenigen der β-Reihe dagegen auf die Geronsäure (Semicarbazon: Schmp. 164°) und die α,α-Dimethyladipinsäure. Demnach ergeben sich für die Verbindungen der Cyclo-Citralreihen und ihrer Abbauproducte folgende Constitutionsformeln:

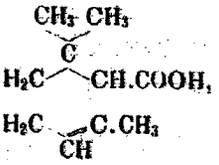
α-Reihe[1]):



β,β-Dimethyladipinsäure

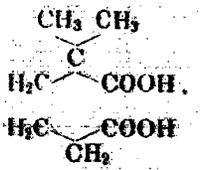


Isogeronsäure
Semicarbazon: Schmp. 198°)

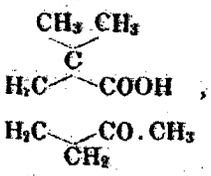


α-Cyclo-Geraniumsäure

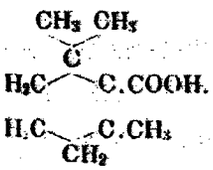
β-Reihe:



α,α-Dimethyladipinsäure



Geronsäure
(Semicarbazon: Schmp. 164°)



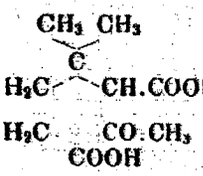
β-Cyclo-Geraniumsäure

Bei der Ringschliessung der aliphatischen Citralverbindungen entstehen, wie oben ausgeführt wurde, immer die Verbindungen beider Reihen neben einander. Es lassen sich daher beim Abbau dieser Reactionsproducte in der Regel auch Geronsäure und Isogeronsäure gleichzeitig nachweisen.

Dabei ist indessen zu beachten, dass sowohl die Geronsäure wie die Isogeronsäure gegen Oxydationsmittel ausserordentlich em-

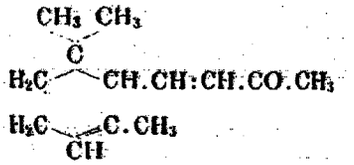
[1]) Es würde zwar logischer sein, diejenigen Verbindungen, welche die Aethylenbindung zu der am Kohlenstoffatom 6 haftenden Atomgruppe in α-Stellung enthalten, als α-Reihe zu bezeichnen. Da sich indessen in einer seit Jahren angesammelten, umfangreichen, wissenschaftlichen und Patent-Literatur die Namen α-Jonon und β-Jonon fest eingebürgert haben, so würde durch eine Vertauschung dieser Bezeichnungen nur eine unnöthige Verwirrung hervorgerufen werden.

nämlich sind und sehr leicht weiter oxydirt werden. Beide Säuren finden sich daher unter den Oxydationsproducten immer nur in sehr geringen Mengen. In ganz besonderem Maasse gilt dies von der Isogeronsäure, da diese kein directes Oxydationsproduct ist, sondern nur durch Zersetzung einer zunächst entstehenden, gegen Oxydationsmittel ebenfalls äusserst unbeständigen substituirten Acetessigsäure auftritt:



Aus diesem Grunde ist es auch leicht erklärlich, dass trotz zahlreicher Versuche die Isogeronsäure lange Zeit unter den Oxydationsproducten des α-Jonons nicht aufgefunden wurde. Dazu kam, dass erst neuere Arbeiten[1]) die Möglichkeit geliefert haben, grössere Mengen eines von β-Jonon absolut freien α-Jonons herzustellen. Die früheren Abbauversuche mussten fast ausschliesslich mit einem α-Jonon angestellt werden, das noch einige Procente β-Jonon enthielt, sodass fast immer eine Spur Geronsäure erhalten wurde, während die Isogeronsäure unter den Abbauproducten nicht nachzuweisen war. Ich glaubte aus diesem Grunde[2]), für die Isomerie zwischen α-Jonon und β-Jonon der Raumisomerie, begründet durch eine verschiedene Lagerung der Seitenkette des Jonons .CH:CH.CO.CH_3 zum Jonon-Ringe, den Vorzug geben zu müssen. Nachdem nun aber grössere Mengen ganz reinen α-Jonons für die eingehende Untersuchung seiner Abbauproducte zur Verfügung standen, hat sich gezeigt, dass unter denselben doch die Isogeronsäure, wenn auch in sehr geringen Mengen, nachzuweisen ist, dass dagegen ein von β-Jonon völlig befreites α-Jonon keine Spur Geronsäure liefert.

Dadurch ist aber der Beweis geliefert, dass das α-Jonon ein normales Glied der α-Cyclo-Citralreihe bildet und die Formel

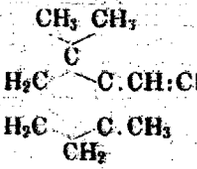


besitzen muss.

[1]) D. R.-P. 106512 nach Beobachtungen von G. Lemme, Centralbl. 1900, I. 776; R. Schmidt, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1900, 189; cfr. auch Tiemann, diese Berichte 31, 875.

[2]) F. Tiemann, diese Berichte 31, 880.

Für das β-Jonon ergiebt sich dagegen sowohl auf Grund seines Abbaues wie seiner Synthese aus dem β-Cyclo-Citral die der β-Reihe entsprechende Structurformel:



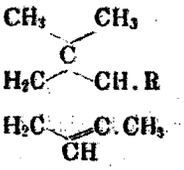
Holzminden, Laboratorium von Haarmann & Reimer.

622. Ferd. Tiemann: Ueber die Inversion der Verbindungen der Citral-Reihe.

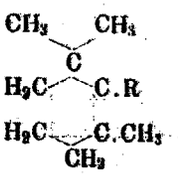
[Mitbearbeitet und veröffentlicht von R. Schmidt.]

(Eingegangen am 22. December.)

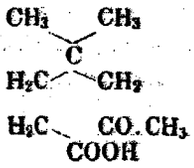
Die Zugehörigkeit der Verbindungen der Cyclo-Citral-Reihe zur α- oder β-Reihe ergiebt sich aus dem Studium ihrer Abbauproducte:



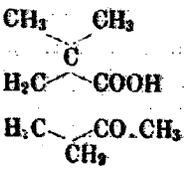
α-Reihe.



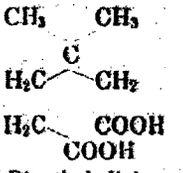
β-Reihe.



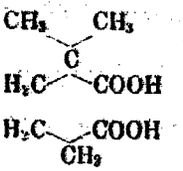
Isogeronsäure (Semicarbazon: Schmp. 198°).



Geronsäure (Semicarbazon: (Schmp. 164°).



3,3-Dimethyladipinsäure.



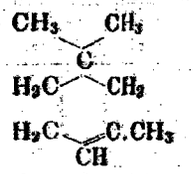
α,α-Dimethyladipinsäure.

Bei der Inversion der Verbindungen der Citral-Reihe entstehen nun, soweit bisher nachgewiesen, immer beide Isomere neben ein-

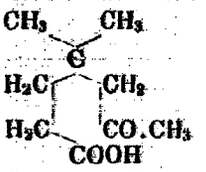
ander. Bei der Oxydation der Inversionsproducte kann man daher auch in den meisten Fällen die Oxydationsproducte beider Reihen neben einander nachweisen.

Cyclo-Geraniolen.

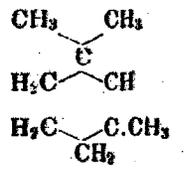
Das Cyclo-Geraniolen bietet für den Nachweis der beiden Ketonsäuren das geeignetste Ausgangsmaterial, da diese aus dem Cyclo-Geraniolen durch einfache Aufspaltung des Ringes an der Stelle der Aethylenbindung entstehen und keine weitere Oxydation zur Abspaltung von kohlenstoffhaltigen Atomgruppen erfordern, wie die übrigen Glieder der Cyclo-Citral-Reihe:



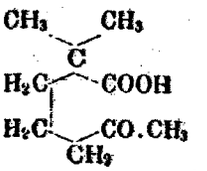
α-Cyclo-Geraniolen.



Iso-Geronsäure (Semicarbazon: Schmp. 198°).



β-Cyclo-Geraniolen.



Geronsäure (Semicarbazon: Schmp. 164°).

Die Inversion des Geraniolens erfolgt mit einer Ausbeute von 60—70 pCt., wenn man dasselbe mit der zehnfachen Menge 65-proc. Schwefelsäure drei Tage in der Maschine schüttelt.

Das Cyclo-Geraniolen siedet, nicht ganz glatt, zwischen 130—140°, in der Hauptmenge um 138° (uncorr.). Auch die übrigen physikalischen Daten schwanken in geringem Maasse, wenn man die Inversionsbedingungen etwas abändert.

Oxydation des Cyclo-Geraniolens.

Der Kohlenwasserstoff ist gegen Permanganat in der Kälte, ziemlich beständig, selbst bei Zimmertemperatur erfolgt die Oxydation sehr langsam. Je 10 g Cyclo-Geraniolen wurden mit einer Lösung von 30 g Permanganat in 1 L Wasser 15 Stdn. in der Maschine kräftig geschüttelt.

Nachdem mit Wasserdampf etwas unveränderter Kohlenwasserstoff zurückgewonnen war, wurde das Filtrat eingeengt und nach dem Ansäuern ausgeäthert. Die Säuren wurden dann mit Natriumbicar-

bonat in wenig Wasser aufgenommen und mit Semicarbazidchlorhydrat versetzt.

Bei mehrtägigem Stehen krystallisirten etwa 1 g Semicarbazonsäuren aus.

Dieselben lassen sich durch Auskochen mit Essigester und Umkrystallisiren der erhaltenen Fractionen leicht trennen in das in Essigester unlösliche Semicarbazon der Isogeronsäure, Schmp. 198°[1]), und das in Essigester lösliche Semicarbazon der Geronsäure, Schmp. 164°[2]). Die Identität wurde durch Zusammenschmelzen mit den aus α-Cyclo-Geraniumsäure und aus β-Ionon dargestellten Präparaten nachgewiesen.

Stickstoff-Best.: Isogeronsäure-Semic. Schmp. 198°. Gef. N 18.50.
Geronsäure-Semic. Schmp. 164°. Gef. » 18.55.
$C_{10}H_{19}N_3O_5$. Ber. » 18.31.

Das Verhältniss der beiden Semicarbazone zu einander war etwa 75 pCt. Iso-Geronsäure:25 pCt. Geronsäure. Indessen lässt dies keinen sicheren Schluss darauf zu, ob in dem oxydirten Kohlenwasserstoff auch das Verhältniss von α- zu β-Cyclo-Geraniolen dasselbe war.

Die Hauptproducte der Oxydation waren, wie bei den übrigen Gliedern der Cyclo-Citral-Reihe auch hier die α,α-Dimethylglutarsäure und die α,α-Dimethylbernsteinsäure.

Cyclo-Geraniumsäure.

Erfolgt die Ringschliessung nach der von Tiemann und Semmler[3]) gegebenen Vorschrift durch mehrtägiges Digeriren mit 65—70-proc. Schwefelsäure unter 0°, so wird die Geraniumsäure nach 2—3 Tagen theilweise krystallinisch. Durch Absaugen, Abpressen zwischen Fliesspapier und Umkrystallisiren aus Ligroïn erhält man die reine α-Cyclo-Geraniumsäure vom Schmp. 106°. Durch Ausäthern der mit Wasser verdünnten Schwefelsäure und Sammeln des von den Krystallen getrennten Oeles wird ein flüssiges Säuregemisch gewonnen. Dasselbe besteht, neben etwas unveränderter Geraniumsäure, aus Oxydihydrogeraniumsäure (Schmp. 123°), α-Cyclo-Geraniumsäure und β-Cyclo-Geraniumsäure. Von diesen werden die beiden Ersteren bei zwei- bis drei-maligem Uebersieden unter Atmosphärendruck unter Kohlensäureabspaltung zersetzt, die Oxydihydrocyclogeraniumsäure unter Abspaltung von Wasser in ein gesättigtes Lacton übergeführt, während die beiden Cyclo-Geraniumsäuren unzersetzt überdestilliren und dem mit Aether aufgenommenen Destillat durch verdünnte Natronlauge zu entziehen sind. Die Ausbeute an dem so zu gewinnenden Säuregemisch ist nur eine geringe.

[1]) Diese Berichte 31, 883. [2]) Diese Berichte 31, 859.
[3]) Diese Berichte 26, 2725.

In grösserer Menge erhält man dasselbe, wenn man die Geraniumsäure bei einer Temperatur unter 0° in 4 Theile concentrirte Schwefelsäure einträgt, die Mischung langsam auf 50° erwärmt und dann in Wasser giesst; hierbei entsteht nur wenig α-Cyclo-Geraniumsäure, dagegen eine reichliche Menge des erwähnten Lactons und etwas mehr β-Cyclo-Geraniumsäure, als bei der Einwirkung 65-proc. Schwefelsäure. Die Abscheidung der β-Cyclo-Geraniumsäure im krystallisirten Zustande ist indessen auch aus diesem Reactionsproduct bisher nicht gelungen. Unterwirft man die flüssige Säure aber der Oxydation mit Permanganat, so kann man aus den Oxydationsproducten die beim Abbau der β-Cyclo-Geraniumsäure beschriebene Ketonsäure isoliren, welche sich durch ihr bei 240° schmelzendes Semicarbazon auszeichnet und mit Hülfe desselben leicht nachzuweisen ist.

Holzminden. Laboratorium von Haarmann & Reimer.

---

623. Ferd. Tiemann: Ueber die Constitution der α-Cyclo-Geraniumsäure.

(Mitbearbeitet und veröffentlicht von H. Tigges.)

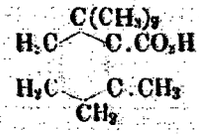
[Aus dem Berliner I. chem. Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 22. December.)

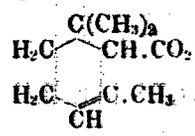
Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf aliphatische Geraniumsäure, $(CH_3)_2C{:}CH.CH_2.CH_2.\underset{CH_3}{C}{:}CH.CO_2H$, deren Constitution bewiesen ist, entsteht, neben einem flüssigen Säuregemisch, die zuerst von Tiemann und Semmler[1]) beschriebene Isogeraniumsäure vom Schmp. 106°. Dieselbe soll zum Unterschied von der aliphatischen Isogeraniumsäure[2]) und einer anderen, mit dem β-Jonon correspondirenden β-Cyclo-Geraniumsäure in Zukunft α-Cyclo-Geraniumsäure, als dem α-Jonon entsprechend, genannt werden. Die Constitution dieser α-Cyclo-Geraniumsäure wurde, soweit sie die Anordnung der Kohlenstoffatome betrifft, von Tiemann und Schmidt[3]) aufgeklärt und durch die in vollständig anderer Weise ausgeführte Untersuchung von v. Baeyer und Villiger[4]) über das Cyclo-Geraniolen (Isogeraniolen) bestätigt. Die Lage der doppelten Bindung konnte zwar noch nicht sicher bestimmt werden, musste aber nach

[1]) Diese Berichte 26, 2725.
[2]) Diese Berichte 31, 881.
[3]) Tiemann, diese Berichte 33, 564.
[4]) Diese Berichte 32, 2429.

den bisher erhaltenen Resultaten entweder in α-β- oder in β-γ-Beziehung zu der Carboxylgruppe stehen. Tiemann und Schmidt nahmen vorläufig an, dass die doppelte Bindung sich in α-β-Stellung zur Carboxylgruppe befinde und demnach der α-Cyclo-Geraniumsäure folgende Formel zukomme:



Hätte die α-Cyclogeraniumsäure wirklich diese Formel, so musste man versuchen, durch Oxydation, ausser der schon bekannten Dioxydihydrocyclogeraniumsäure, $C_{10}H_{18}O_4$, noch eine Diketosäure, $C_{10}H_{16}O_4$, mit offener Kette zu erhalten. Es fand sich allerdings unter den Einwirkungsproducten von Permanganat auf α-Cyclo-Geraniumsäure eine Säure $C_{10}H_{16}O_4$, welche indessen stets nur ein Monosemicarbazon bildete, also keine Diketosäure, sondern eine Ketooxysäure war. Dieselbe muss daher in Anbetracht der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O_4$ noch ringförmig sein und kann die Ketogruppe nur in γ-Beziehung zur Carboxylgruppe enthalten, weil die Kohlenstoffatome in α- und β-Stellung tertiär gebunden sind. Die α-Cyclo-Geraniumsäure muss demnach eine β γ-ungesättigte Säure sein von der Formel:



Ein zweiter, noch schärferer Beweis ist folgender: Bei der weiteren Oxydation der Dioxy- sowohl wie auch der Ketooxy-Dihydrocyclogeraniumsäure bildet sich stets unter Kohlensäure-Abspaltung die Isogeronsäure[1]), $C_9H_{16}O_3$, was leicht erklärlich ist, wenn die α-Cyclo-Geraniumsäure eine β,γ-ungesättigte Säure ist, weil dann die zuerst entstehende β-Ketonsäure als solche sofort Kohlensäure abspaltet. Es gelang nun durch vorsichtige Oxydation des Dioxysäureäthylesters, $C_{12}H_{22}O_4$, wie auch des Ketooxysäureäthylesters, $C_{12}H_{20}O_4$, die Kohlensäure-Abspaltung zu vermeiden und einen ζ-Ketonsäureester, $C_{12}H_{20}O_5$, von gleicher Kohlenstoffzahl wie jene zu erhalten, der in Form seines Semicarbazons gefasst und analysirt wurde. Dieser β-Ketonsäureester, welcher als Dimethylacetyladipinestersäure bezeichnet werden möge, wurde bei der Ketonspaltung glatt, mit einer Ausbeute von 90 pCt. der Theorie, in Isogeronsäure übergeführt.

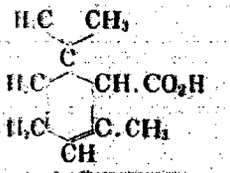
Durch diese Thatsachen wird unzweifelhaft bewiesen, dass die α-Cyclo-Geraniumsäure vom Schmp. 106° eine β,γ-ungesättigte Säure

[1]) Tiemann und Schmidt, diese Berichte 31, 883.

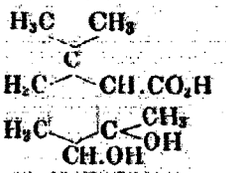
ist. Man muss sie nach der Genfer Nomenclatur hinfort als Methyl-1-dimethyl-5-cyclohexen-1-methylsäure-6 bezeichnen.

Die weitere Aboxydation der Isogeronsäure ist durch die Untersuchung von Tiemann und Schmidt[1]) bekannt. Die dabei entstehende Dimethyladipinsäure muss nunmehr als *β-gem*-Dimethyladipinsäure angesehen werden.

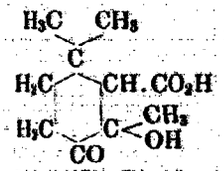
Der gesammte Abbau der α-Cyclo-Geraniumsäure lässt sich jetzt durch folgendes Formelbild skizziren:



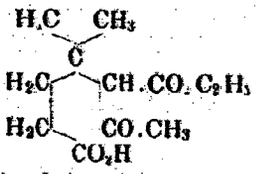
α-Cyclo-Geraniumsäure



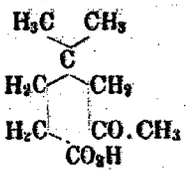
Dioxydihydrocyclogeraniumsäure



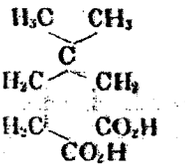
Ketooxydihydrocyclogeraniumsäure.



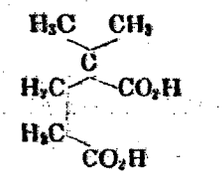
Dimethylacetyladipinestersäure



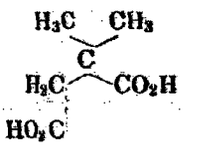
Isogeronsäure.



β-gem-Dimethyladipinsäure



α-gem-Dimethylglutarsäure



gem-Dimethylbernsteinsäure.

Experimentelles.

Oxydation der α-Cyclo-Geraniumsäure mit Kaliumpermanganat.

Bei der Oxydation der α-Cyclo-Geraniumsäure mit soviel Permanganat, als einem Atom Sauerstoff entspricht, entsteht nach Tiemann und Semmler[2]) eine Dioxydihydrocyclogeraniumsäure. Die Ausbeute schwankt zwischen 10 und 50 pCt., wenn die Oxydation in folgender Weise ausgeführt wird:

In eine mit Eisstückchen versetzte Lösung von 6.7 g Cyclogeraniumsäure und 1.6 g Natriumhydroxyd lässt man unter beständi-

[1]) Diese Berichte 31, 885. [2]) Diese Berichte 26, 2726.

gem Umrühren und Kühlen 4.2 g Kaliumpermanganat, in 200 g Wasser gelöst, langsam eintropfen. Nach mehrstündigem Stehen filtrirt man vom Braunstein ab, säuert schwach an und schüttelt zweimal mit Ligroïn die unveränderte Cyclo-Geraniumsäure aus. Dann macht man die wässrige Lösung wieder schwach alkalisch und dampft im Kohlensäurestrom ein. Beim Ansäuern scheidet sich die Dioxysäure (Schmp. 198—200°) zuweilen krystallinisch, zuweilen ölig ab. In letzterem Falle extrahirt man mit Aether. Aus dem beim Verdampfen des Aethers bleibenden Rückstand krystallisirt die Dioxysäure aus, welche durch Absaugen und Abwaschen mit wenig Aether von der syrupösen Masse befreit wird. Aus der letzteren krystallisirt beim Anreiben mit etwas Benzol die Ketooxydihydrocyclogeraniumsäure (Schmp. 145°) aus, und aus dem davon abgesaugten Syrup lässt sich mittels Semicarbazid noch Isogeronsäure-Semicarbazon (Schmp. 198°) gewinnen. Die Menge der syrupösen Masse steht etwa im umgekehrten Verhältniss zur Ausbeute an Dioxysäure. Wenn letztere 50 pCt. betrug, so hatten sich fast keine fassbaren Nebenproducte gebildet.

Es ist darauf zu achten, dass man die Cyclo-Geraniumsäure in nicht mehr als einem Aequivalent Alkali löst. Nimmt man statt eines, zwei Aequivalente Alkali, z. B. ein Mol.-Gew. Soda, und oxydirt in genau derselben Weise mit Permanganat, so entsteht überhaupt keine Dioxysäure, sondern Ketooxysäure und Isogeronsäure neben weiteren Oxydationsproducten.

Dioxydihydrocyclogeraniumsäure, $C_{10}H_{18}O_4$, schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol, oder besser aus Wasser, bei 198—200° (Tiemann und Semmler 196°).

$C_{10}H_{18}O_4$. Ber. C 59.41, H 8.91.
Gef. » 59.03, » 8.91.

Ketooxydihydrocyclogeraniumsäure, $C_{10}H_{16}O_4$, krystallisirt aus Essigester und Ligroïn oder aus Wasser in derben Prismen vom Schmp. 145°.

$C_{10}H_{16}O_4$. Ber. C 60.00, H 8.00.
Gef. » 59.86, » 8.03.

Lässt man diese Säure, in Natriumcarbonat gelöst, kurze Zeit mit einer wässrigen Lösung von Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat stehen, so scheidet sich beim Ansäuern mit Essigsäure das Semicarbazon aus und zwar, auch bei Anwendung der doppelten Menge Semicarbazid, stets nur ein Monosemicarbazon. Die Säure enthält also nur eine Ketongruppe und ist deshalb cyclisch.

Ketooxydihydrocyclogeraniumsäure-Semicarbazon schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bei 216°.

$C_{11}H_{19}N_3O_4$. Ber. C 51.36, H 7.40, N 16.34.
Gef. » 50.88, » 7.79, » 16.74.

Isogeronsäure (Dimethyl-4-heptanon-6-säure-1), $CH_3.CO.CH_2.C(CH_3)_2.CH_2.CH_2.CO_2H$.

Sowohl die reine Dioxysäure wie die reine Ketooxysäure gaben bei vorsichtiger Oxydation mit 1 Mol.-Gew. Chromsäure dieselbe Isogeronsäure[1]), welche durch das bei 198° schmelzende Semicarbazon charakterisirt wurde.

4 g Dioxysäure, bezw. Ketooxysäure, 2 g Chromsäure, 4 g Eisessig, 400 g Wasser wurden auf dem Wasserbade bis zur völligen Reduction der Chromsäure erwärmt. Wasserdampf trieb dann aus der Lösung eine ganz geringe Menge eines ketonartig riechenden, neutralen Körpers über, von dem aus Mangel an Material nur constatirt werden konnte dass er ein um 226° schmelzendes Semicarbazon gab. Durch Ausäthern des Oxydationsgemisches wurden unverändertes Ausgangsproduct und Isogeronsäure erhalten.

Analyse des Isogeronsäure-Semicarbazons (Schmp. 198°) aus Ketooxydihydrocyclogeraniumsäure:

$C_{10}H_{19}N_3O_3$. Ber. N 18.34. Gef. N 18.67.

Dioxydihydrocyclogeraniumsäureäthylester.

2.02 g Dioxysäure, in absolutem Alkohol mit einer Lösung von 0.23 g Natrium in absolutem Alkohol versetzt, scheidet das Natriumsalz der Dioxysäure aus. Nach Zusatz von 1.56 g Jodäthyl wird mehrere Stunden am Rückfluss gekocht, dann der Alkohol auf dem Wasserbade grösstentheils abdestillirt und der Rückstand mit Wasser und etwas Natriumcarbonat bis zur alkalischen Reaction versetzt. Der sich ölig abscheidende Ester erstarrt beim Schütteln zu Krystallen, die sich leicht in Alkohol, sowie in Essigester, schwerer in Wasser und Ligroïn lösen und, aus Ligroïn umkrystallisirt, bei 92° schmelzen.

$C_{12}H_{22}O_4$. Ber. C 62.61, H 9.57.
Gef. » 62.38, » 9.46.

Dimethylacetyladipinestersäure (Dimethyl-4-säureäthyl-5-heptanon-6-säure-1), $CH_3.CO.CH.C(CH_3)_2.CH_2.CH_2.CO_2H$ $CO_2C_2H_5$.

In eine auf dem Sandbade gelinde siedende Lösung von 4.6 g (1 Mol.) Dioxydihydrocyclogeraniumsäureäthylester in 25 g Eisessig und 25 g Wasser lässt man 3 g Chromsäure (1½ Mol.) in 300 g Wasser langsam im Laufe eines Tages eintropfen. Nachdem man nach Zusatz der gesammten Chromsäure Menge die Flüssigkeit noch einige Zeit im Sieden erhalten hat, lässt man erkalten, giebt eventuell zur völligen

[1]) Tiemann und Schmidt, diese Berichte 31, 883.

Reduction der Chromsäure einige Tropfen Bisulfitlösung hinzu, säuert mit verdünnter Schwefelsäure zur Bildung von Chromisulfat an und ätherт mehrere Male aus. Der nach dem Verdunsten des Aethers bleibende Rückstand wird mit überschüssigem Natriumcarbonat geschüttelt und von dem darin unlöslichen Theile (unverändertem Dioxyester) getrennt. Die Natriumsalzlösung enthält die gesuchte Dimethylacetyladipinestersäure. Da dieselbe sich beim Ansäuern ölig ausschied, wurde wegen der kleinen Menge auf ihre Reindarstellung verzichtet; sie wurde stattdessen theilweise in ihr Semicarbazon übergeführt, theilweise aber auch direct der Ketonspaltung unterworfen.

Ein Theil der Natriumsalzlösung wurde mit Semicarbazidchlorhydrat so angesetzt, dass die entstehende Semicarbazonsäure durch wenig überschüssiges Natriumcarbonat in Lösung gehalten wurde. Nach halbstündigem Stehen wurde durch Essigsäure das Semicarbazon der Dimethylacetyladipinestersäure abgeschieden. Aus dem Oxydationsproduct von 4.6 g Dioxyester betrug die Ausbeute 2 g Semicarbazon.

Dieses Semicarbazon wird zuerst aus Essigester, in welchem das Semicarbazon der Isogeronsäure unlöslich ist, sodann aus absolutem Alkohol umkrystallisirt; es bildet derbe Krystalle und schmilzt bei 157°. Es sei noch bemerkt, dass Isogeronsäure-Semicarbazon nicht entstanden war, dass also bei der Oxydation des Dioxyesters eine Abspaltung der Carboxäthylgruppe nicht erfolgt war.

Auch der Ketooxydihydrocyclogeraniumsäureäthylester, welcher in derselben Weise wie der Dioxyester dargestellt war, lieferte bei der Oxydation Dimethylacetyladipinestersäure.

Analyse des Dimethylacetyladipinestersäure-Semicarbazons:

$C_{13}H_{23}N_3O_5$. Ber. C 51.83, H 7.64, N 13.95.

Gef. » 51.96, » 7.56, » 14.31.

Ketonspaltung der Dimethylacetyladipinestersäure.

Ein zweiter Theil der oben erwähnten Natriumsalzlösung der Dimethylacetyladipinestersäure wurde in folgender Weise verseift und gespalten. Nachdem zunächst festgestellt war, dass eine gewisse Menge (20 ccm) dieser Lösung, mit Semicarbazid versetzt, 0.7 g Dimethylacetyladipinestersäure-Semicarbazon vom Schmp. 157° gab, wurde eine gleich grosse Menge (20 ccm) mit 2 g 33-procentiger Kalilauge und 200 g Wasser eine Stunde am Rückflusskühler gekocht, dann auf dem Wasserbade auf das ursprüngliche Volumen eingedampft und nach dem Erkalten mit einer Lösung von Semicarbazidchlorhydrat versetzt. Nach einstündigem Stehen schied Essigsäure daraus 0.48 g Isogeronsäure-Semicarbazon vom Schmp. 198° ab, also etwa 90 pCt. der Theorie, welche 0.53 g verlangt.

Analyse dieses Isogeronsäure-Semicarbazons:

$C_{10}H_{19}N_3O_3$. Ber. N 18.34. Gef. N 18.52.

Aus diesem Versuch geht hervor, dass die Dimethylacetyladipinestersäure, welche man als einen durch den Isocapronsäurerest substituirten Acetessigester auffassen kann, durch Kochen mit sehr verdünntem Alkali glatt die Ketonspaltung erleidet und demnach die für sie aufgestellte Formel

$$CH_3.CO.CH.C(CH_3)_2.CH_2.CH_2.CO_2H$$
$$CO_2C_2H_5$$

hat.

Bezüglich der experimentellen Einzelheiten über den weiteren Abbau der Isogeronsäure sei auf die schon mehrfach citirte Arbeit von Tiemann und Schmidt[1]) hingewiesen, mit dem Bemerken, dass die dort als *α-gem*-Dimethyladipinsäure angenommene Säure nunmehr als *β-gem*-Dimethyladipinsäure zu bezeichnen ist.

---

624. Ferd. Tiemann: Ueber Cyclo-Citral.

(Mitbearbeitet und veröffentlicht von R. Schmidt.)

(Eingegangen am 22. December.)

Während bei den Verbindungen der Citral-Reihe:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C^{1}:CH^{2}.CH_2^{3}.CH_2^{4}.C^{5}(CH_3):CH^{6}.R,$$

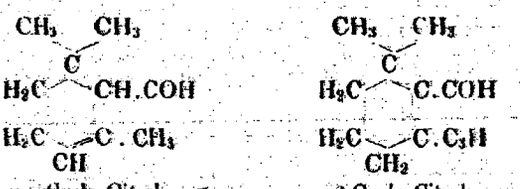
durch die Einwirkung von Säuren im Allgemeinen ein Ringschluss zwischen den Kohlenstoffatomen 1 und 6 erzielt wird, fügt sich das Citral selbst wegen der Reactionsfähigkeit seiner Aldehydgruppe dieser Regel nicht, sondern geht hierbei in Cymol über, indem die Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen 2 und 7 eintritt[2]):

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C^{1}:CH^{2}.CH_2^{3}.CH_2^{4}.C^{5}(CH_3):CH^{6}.COH^{7}.$$

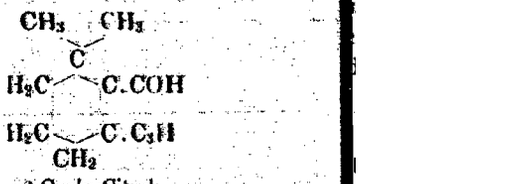
Wird aber die Reactionsfähigkeit der Aldehydgruppe aufgehoben, wie dies bei den Condensationsproducten des Citrals (Pseudojonon, Citralidenacetessigester, Citralidencyanessigsäuren etc. etc.) der Fall ist, so folgen diese Verbindungen der Citralreihe ebenfalls der allgemeinen Regel. Das aus den beiden Citralidencyanessigsäuren[3]) erhältliche cyclische Product wird durch die Einwirkung von Alkalien unter Bildung des durch directe Inversion nicht zu erhaltenden Cyclo-Citrals gespalten[4]).

[1]) Diese Berichte 31, 883.
[2]) Ferd. Tiemann, diese Berichte 32, 108.
[3]) Ferd. Tiemann, diese Berichte 31, 3329 u. 33, 882.
[4]) A. Strebel, D. R.-P. 108335.

Wie die übrigen Verbindungen der Cyclo-Citral-Reihe, existirt auch das Cyclo-Citral selbst in den beiden, der α-Reihe und der β-Reihe zugehörigen Isomeren. Von diesen muss das Erstere bei der Oxydation die α-Cyclo-Geraniumsäure und durch Condensation mit Aceton das α-Jonon, das Letztere aber die β-Cyclo-Geraniumsäure und das β-Jonon liefern.



α-Cyclo-Citral.



β-Cyclo-Citral.

Bisher ist es nur gelungen, das β-Cyclo-Citral mit Hülfe seines Semicarbazons im reinen Zustand zu isoliren. Die Versuche zur Gewinnung des reinen α-Cyclo-Citrals werden noch fortgesetzt.

Wie die raumisomeren Formen des Pseudojonons bei der Inversion dasselbe Jonon liefern[1]), so ist auch bei der Inversion und Spaltung der den beiden stereochemisch isomeren Formen des Citrals entsprechenden Cyanessigsäuren kein Unterschied zu constatiren.

Cyclo-Citral aus Citralidencyanessigsäure a.

125 g der Citralidencyanessigsäure vom Schmp. 122° wurden mit einer Mischung von 40 ccm concentrirter Schwefelsäure und 300 ccm Wasser 20 Stunden am Rückflusskühler lebhaft gekocht und nach dem Erkalten die Schwefelsäure von der amorph erstarrten Cyclo-Citralidencyanessigsäure abgegossen. Letztere löst man in verdünnter Kalilauge und tropft die Lösung in 200 g einer lebhaft siedenden 20-procentigen Kalilauge, indem man gleichzeitig durch einen Wasserdampfstrom das abgespaltene Oel übertreibt. Zur Neutralisation des im Destillate vorhandenen Ammoniaks giebt man in die Vorlage eine genügende Menge verdünnter Schwefelsäure und sorgt durch öfteres Umschwenken für schnelle Mischung derselben mit dem Destillate. Auf diese Weise werden etwa 30 g Oel gewonnen. Dieses Rohproduct wird zunächst mit verdünnter Natronlauge zur Gewinnung beigemengter β-Cyclo-Geraniumsäure gewaschen und das von der Lauge getrennte Oel im Vacuum übergesiedet. Die unter 12 mm Druck zwischen 80 und 110° siedende Fraction dient als rohes Cyclo-Citral.

Aus diesem lässt sich durch Krystallisation und Spaltung des Semicarbazons das β-Cyclo-Citral in reinem Zustande abscheiden. Die Ausbeute beträgt etwa 15 g, entsprechend 18 pCt. des angewendeten Citrals.

[1]) Ferd. Tiemann, diese Berichte 32, 119 u. 33, 853.

Cyclo-Citral aus Citralidencyanessigsäure b.

40 g der bei 94° schmelzenden Citralidencyanessigsäure b wurden mit einer Mischung von 15 ccm Schwefelsäure und 120 ccm Wasser in gleicher Weise wie die Citralidencyanessigsäure a invertirt und die erhaltene Säure, wie beschrieben, mit Kalilauge gespalten.

Die Ausbeute an rohem Aldehyd betrug 15 g, welche 10 g reines β-Cyclo-Citral-Semicarbazon vom Schmp. 166° lieferten.

Die beiden stereoisomeren Citralidencyanessigsäuren liessen auch im Uebrigen keinerlei Unterschied bei dieser Reaction erkennen.

β-Cyclo-Citral-Semicarbazon.

50 g rohes Cyclo-Citral wurden in 300 g Eisessig gelöst, mit einer Lösung von 40 g Semicarbazidchlorhydrat in etwa 200 g Wasser versetzt, sodass eine klare Mischung erfolgte. Nach 12—20 Stunden hatte sich das Semicarbazon meist vollständig abgeschieden. Ein geringer Rest wurde noch mit Wasser gefällt und die abgesaugten Krystalle mit etwas 50-procentigem Alkohol gewaschen.

Das β-Cyclo-Citral-Semicarbazon krystallisirt aus siedendem Methylalkohol in grossen, glashellen Prismen von Schmp. 165—166°. Dieselben verwitterten schon an der Luft, indem sie 14 pCt. = 1 Mol. Methylalkohol verloren. Aus siedendem Essigester wird das Semicarbazon in dünnen Blättchen vom Schmp. 166—167° erhalten, welche in Chloroform und Benzol schwer, in Wasser und Ligroïn nicht löslich sind.

$C_{11}H_{19}N_3O$. Ber. C 63.16, H 9.09, N 20.10.
Gef. » 62.58, 62.64, » 9.26, 9.42, » 20.42.

Das Semicarbazon zeigt die für Aldehydsemicarbazone charakteristische Eigenschaft, sich mit Säuren quantitativ spalten zu lassen.

β-Cyclo-Citral.

Gleiche Theile β-Cyclo-Citral-Semicarbazon und Phtalsäureanhydrid wurden im Wasserdampfstrom destillirt, bis das Destillat kein Oel mehr enthielt. Das im Destillat befindliche β-Cyclo-Citral wurde mit Aether aufgenommen, durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge von etwas β-Cyclo Geraniumsäure befreit und nach dem Abdestillieren des Aethers im Vacuum übergesiedet. Die Ausbeute ist, abgesehen von dem theilweisen Uebergang in die Säure, quantitativ.

Das β-Cyclo-Citral bildet ein fast farbloses Oel, dessen Geruch an den des Carvons erinnert.

Sdp. bei 10 mm Druck: 88—91° (uncorr.), bei 15 mm: 95—100° (uncorr.)
Spec. Gew. 0.959 bei 15°, 0.957 bei 20°.
Refraction n_D 1.49715 bei 15°.
Molekular-Refraction $C_{10}H_{16}O$ Gef. 46.39
$C_{10}H_{16}O$ Ber. 45.82.

$C_{10}H_{16}O$. Ber. C 78.95, H 10.53,
Gef. » 78.05, » 10.73.

Eine grössere Anzahl weiterer Analysen ergab stets einen Fehlbetrag von etwa 1 pCt. Kohlenstoff. Es ist dies jedenfalls durch die grosse Leichtigkeit zu erklären, mit welcher der Aldehyd sich an der Luft zur β-Cyclo-Geraniumsäure oxydirt.

Dagegen ist das β-Cyclo-Citral relativ beständig gegen die Einwirkung von Säuren wie von Alkalien.

Mit Semicarbazidchlorhydrat in Eisessiglösung wird quantitativ das Semicarbazon vom Schmp. 166—167° zurückgebildet. Wird dagegen das Semicarbazon bei Gegenwart von Natriumacetat oder Natriumbicarbonat dargestellt, so entsteht neben dem normalen Semicarbazon auch ein Additionsproduct von Semicarbazid an Cyclo-Citral. Letzteres bleibt beim Umkrystallisiren aus Methylalkohol in den Mutterlaugen und wird aus einem Gemisch von Essigester und Benzol in feinen Nadeln erhalten, welche sich etwa bei 250° zersetzen:

$C_{11}H_{21}N_3O_2$. Ber. C 58.15, H 9.25, N 18.50.
Gef. » 58.09, » 9.00, » 19.45.

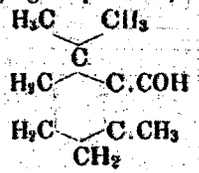
β-Jonon.

β-Cyclo-Citral wurde mit 3 Theilen Aceton vermischt und mit der Lösung von etwa 0.05 Theilen Natrium in absolutem Alkohol versetzt. Nach einigen Stunden war der Geruch des Aldehyds verschwunden und Letzterer fast quantitativ in β-Jonon übergeführt. Die Masse wurde dann mit etwas Weinsäure angesäuert, vorsichtig das überschüssige Aceton und darauf das β-Jonon mit Wasserdampf übergetrieben. Dieses giebt das bekannte, bei 148° schmelzende Semicarbazon und das bei 116—118° schmelzende *p*-Bromphenylhydrazon.

Oxydation des β-Cyclo-Citrals.

17 g reiner Aldehyd wurden durch ein Rührwerk gut in 1 Liter Eiswasser vertheilt und mit einer kalten Lösung von 34 g Kaliumpermanganat, gleich 3 Atomen Sauerstoff, oxydirt. Das Filtrat wurde ausgeäthert und nach dem Ansäuern die gebildeten Säuren mit Aether extrahirt. Diese wurden in etwas überschüssiger Sodalösung aufgenommen und die Lösung mit dem gleichen Gewicht der Säuren an Semicarbazidchlorhydrat versetzt. Die nach 24-stündigem Stehen durch Ansäuern und Ausäthern wiedergewonnenen Säuren wurden alsdann mit niedrig siedendem Ligroïn behandelt. Dieses entzog dem Gemisch etwa 6 g β-Cyclo-Geraniumsäure. Die in Ligroïn unlöslichen Antheile lieferten bei mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol etwa 3 g des bei 164° schmelzenden Geronsäure-Semicarbazons. Das β-Cyclo-Citral liefert demnach bei der Oxydation mit Permanganat neben der β-Cyclo-Geraniumsäure und weitergehenden Abbauproducten die der α,α-Dimethyladipinsäure entsprechende Methylketonsäure, die

Geronsäure. Die Constitution des β-Cyclo-Citrals wird dadurch, wie durch den glatten Uebergang in β-Jonon, im Sinne der Formel



festgelegt.

β-Cyclo-Geraniumsäure.

Das β-Cyclo-Citral oxydirt sich, wie der Benzaldehyd, schon an der Luft zu der entsprechenden Säure. Lässt man einige Tropfen des Aldehyds auf dem Uhrglase stehen, so zeigen sich meist schon nach einigen Stunden die ersten Säurekrystalle. Bei jeder Darstellung des Aldehyds entsteht daher auch gleichzeitig etwas β-Cyclo-Geraniumsäure. Bei vorsichtiger Oxydation mit der berechneten Menge Permangat in der Kälte kann der Aldehyd mit befriedigender Ausbeute in die Säure verwandelt werden. Endlich entsteht die Säure, auch neben der α-Cyclo Geraniumsäure und verschiedenen Zwischenprodueten, bei der Inversion der aliphatischen Geraniumsäure mit 60—100 procentiger Schwefelsäure.

Die β-Cyclo-Geraniumsäure bildet, aus Ligroïn krystallisirt, grosse glashelle Prismen oder Tafeln, welche in allen organischen Lösungsmitteln leicht, in Wasser schwer löslich sind. Schmp. 93—94°.

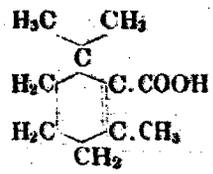
$C_{10}H_{16}O_2$. Ber. C 71.43, H 9.52.
Gef. » 71.21, » 9.58.

Die Acidität der β-Cyclo-Geraniumsäure ist, wie die der α-Säure, eine sehr schwache. Sie zersetzt Natriumbicarbonat nicht. Zur Lösung erfordert sie 1 Molekül Soda, wobei die Hälfte in Natriumbicarbonat übergeht:

$$C_{10}H_{16}O_2 + Na_2CO_3 = C_{10}H_{15}O_2Na + NaHCO_3.$$

Durch Kohlensäure wird sie indessen aus ihren Salzen nicht abgeschieden.

Die β-Cyclo-Geraniumsäure entfärbt Brom nur sehr langsam und unter Entwickelung von Bromwasserstoff. Ebenso wird die Aethylenbindung der Säure von Kaliumpermanganat nicht unter Bildung einer Dioxysäure aufgelöst, wie dies bei der α-Cyclo-Geraniumsäure der Fall ist. Als Grund hierfür ist jedenfalls die von V. Meyer so eingehend studirte Raumbehinderung der Carboxylgruppe anzusehen, welche durch die Formel



zum Ausdruck gebracht wird.

Oxydationsproducte der β-Cyclo-Geraniumsäure.

Kaliumpermanganat wirkt in der Kälte auf eine Lösung der β-Cyclo-Geraniumsäure ziemlich langsam ein. Während die α-Cyclo-Geraniumsäure hierbei zunächst in normaler Weise zu der Dioxy-cyclo-Geraniumsäure oxydirt wird, erfolgt der Angriff bei der β-Cyclo-Geraniumsäure nicht an der Aethylenbindung, sondern an der dieser benachbarten CH_2-Gruppe. Diese wird bei vorsichtiger Oxydation zu .CH_2OH oxydirt. Die weitere Oxydation führt dann sofort unter Sprengung des Ringes zur α-β-Dimethylglutarsäure. Aus diesem Grunde konnte unter den Oxydationsproducten auch die Geronsäure nicht aufgefunden werden. Auffallend bleibt es allerdings, dass die Aufspaltung des Ringes an der Stelle der Aethylenbindung bei dem Aldehyd relativ leicht, bei der Säure dagegen scheinbar garnicht erfolgt. Dass die Lage der Doppelbindung bei beiden Verbindungen dieselbe ist, unterliegt gleichwohl keinem Zweifel.

10 g Säure wurden mit Hülfe von 3 g Aetznatron in 1 L Eiswasser gelöst und unter gutem Rühren mit einer Lösung von 15 g Permanganat (= 2 Atomen Sauerstoff) oxydirt. Das nach Entfärbung des Permanganats aus dem Filtrat gewonnene Säuregemisch gab an Ligroïn noch 4 g unveränderter β-Cyclo-Geraniumsäure ab, sodass die oxydirten 6 g Säure fast 4 Atome Sauerstoff verbraucht hatten. Das in Ligroïn unlösliche Oxydationsproduct besteht in der Hauptsache aus einer Oxysäure, welche indessen durch blosse Krystallisation von den übrigen Producten, besonders von einer in geringer Menge vorhandenen Ketonsäure, nicht zu trennen ist. Die Säuren wurden daher mit der etwa 2 Mol.-Gew. entsprechenden Menge Natriumbicarbonat in Wasser aufgenommen und mit 1 Mol.-Gew. Semicarbazidchlorhydrat versetzt. Die nach 24-stündigem Stehen durch Ansäuern und Ausäthern erhaltenen Säuren wurden nunmehr mit kaltem Essigester verrieben und die unlöslichen Theile mehrmals aus siedendem Alkohol krystallisirt. Auf diese Weise wurde eine bei etwa 240° unter Zersetzung schmelzende Semicarbazonsäure erhalten. Dagegen konnte weder das Semicarbazon der Geronsäure noch dasjenige der Isogeronsäure nachgewiesen werden.

Die in kaltem Essigester lösliche Säure, welche beim Verdunsten des Lösungsmittels zurückblieb, wurde mehrmals aus siedendem Wasser krystallisirt. Dieselbe schmolz unter Zersetzung bei 186°.

$C_{10}H_{16}O_3$. Ber. C 65.22, H 8.70.
Gef. » 65.00, » 8.94.

Es liegt demnach eine Oxysäure vor, welche die in der β-Cyclo-Geraniumsäure vorhandene Aethylenbindung noch unverändert enthalten muss. Letztere ist auch in dieser Verbindung relativ beständig. Es gelang nicht, dieselbe durch Behandeln der Säure mit Natrium und Amylalkohol zu reduciren. Brom und Kaliumpermanganat wer-

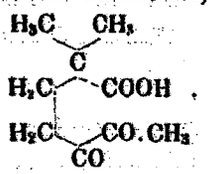
den von der Oxysäure nur sehr langsam entfärbt, letzteres unter Bildung weitgehender Oxydationsproducte.

Auch bei der Oxydation der Oxysäure mit Chromsäure wurden in der Hauptsache direct α,α-Dimethylglutarsäure (Anilsäure: Schmp. 143.5°) erhalten. Daneben entstand auch eine geringe Menge der bei der directen Oxydation der β-Cyclo-Geraniumsäure erhaltenen Ketonsäure, welche mit Hülfe ihres bei 240° schmelzenden Semicarbazons isolirt wurde. Die Gerousäure konnte auch hier nicht nachgewiesen werden.

Durch Erwärmen des bei 240° schmelzenden Semicarbazons mit verdünnter Schwefelsäure und etwas Alkohol wurde eine Ketosäure erhalten, welche sich leicht in Aether, Alkohol, Chloroform, Essigester und heissem Wasser löst und aus letzteren drei Lösungsmitteln gut krystallisirt. Schmp. 189°. Mit Semicarbazid wird das Semicarbazon vom Schmp. 240° zurückgewonnen. Durch unterbromigsaures Natrium wurde die Ketonsäure nicht verändert.

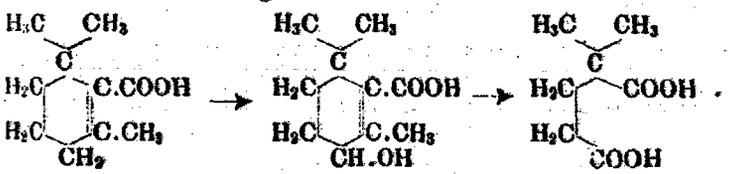
$C_9H_{12}O_3$. Ber. C 64.29, H 7.14.
Gef. » 64.29, 64.31, » 7.66, 7.51.

Die Constitution dieser Säure konnte wegen der geringen, zur Verfügung stehenden Menge nicht festgestellt werden; dagegen wurde nachgewiesen, dass bei der weiteren Oxydation derselben keine α,α-Dimethylglutarsäure entsteht, sondern die Säure von Permanganat völlig zertrümmert wird. Es liegt daher die Vermuthung nahe, dass aus einer zunächst entstandenen Diketosäure,



durch Wasserabspaltung eine neue cyclische Säure entstanden ist.

Bezüglich der Constitution der β-Cyclo-Geraniumsäure lassen die erhaltenen Oxydationsproducte erkennen, dass die Aethylenbindung zur Carboxylgruppe in α-β-Stellung liegen muss, dass diese Säure indessen wegen der Häufung der Substituenten äusserst stabil ist und der Abbau derselben nach folgendem Schema verläuft:



Holzminden. Laboratorium von Haarmann und Reimer.

625. Ferd. Tiemann: Ueber die Constitution des α-Jonons.

[Mitbearbeitet und veröffentlicht von R. Schmidt.]

(Eingegangen am 22. December.)

Für die, zum Zwecke der Constitutionsbestimmung des α-Jonons unternommenen Oxydationsversuche[1]) standen anfangs nur geringe Mengen des reinen, aus dem krystallisirten Oxim abgeschiedenen α-Jonons zur Verfügung. Es wurden bei diesen Versuchen daher nur die α,α-Dimetylglutarsäure und die α,α-Dimethylbernsteinsäure nachgewiesen. Die für die Entscheidung der Constitution des α-Jonons wichtigen Zwischenproducte der Oxydation konnten bei diesen Versuchen dagegen nicht erhalten werden, da dieselben wegen ihrer leichten Oxydirbarkeit stets nur in sehr geringen Mengen auftreten. Würden die Oxydationsversuche aber mit grösseren Mengen eines α-Jonons wiederholt, welches, wenn auch nur einen minimalen Procentsatz an β-Jonon enthielt, so fanden sich stets dieselben Abbauproducte, welche auch das β-Jonon lieferte. Ein Beweis für die Structurverschiedenheit des α-Jonons und β-Jonons war daher nicht zu erbringen. Andererseits forderte der verhältnissmässig leichte Uebergang des α-Jonons in β-Jonon mit concentrirter Schwefelsäure, sowie die Bildung von α-Jonon bei der Einwirkung von Kalilauge auf β-Jonon dazu auf, eine Raumisomerie zwischen diesen beiden Verbindungen in Betracht zu ziehen.

Immerhin wurden die bezüglichen Schlussfolgerungen nur unter Vorbehalt gegeben und erneute Versuche mit grösseren Mengen reinen α-Jonons in Aussicht gestellt[2]).

Dieses Vorhaben wurde wesentlich erleichtert durch eine Beobachtung des Hrn. Georg Lemme über die verschiedene Zersetzlichkeit der hydrosulfonsauren Salze der beiden Jonone[3]). Es ist dadurch erst auch das reine α-Jonon zu einer leicht zugänglichen Substanz geworden.

Je 20 g reines, aus dem krystallisirten Oxim vom Schmp. 90° abgeschiedenes α-Jonon wurden mit 1 Liter Eiswasser gut emulsionirt und unter zeitweiligem Zufügen von Eis mit einer Lösung von 40 g Kaliumpermanganat vorsichtig oxydirt. Das Filtrat wurde darauf schwach mit Schwefelsäure angesäuert, nach Zusatz von 5 g Chromsäure ½ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und die Oxydationsproducte der Flüssigkeit mit Aether entzogen.

Das im Manganschlamm zurückgehaltene unveränderte α-Jonon wurde mit Wasserdampf wiedergewonnen und einer erneuten Oxydation

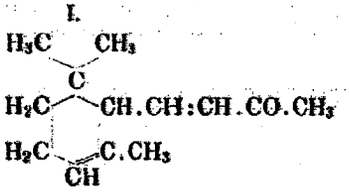
[1]) F. Tiemann, diese Berichte 31, 878.
[2]) F. Tiemann, diese Berichte 31, 881.
[3]) D. R. P. 106512, Centralblatt 1900, I, 576.

unterworfen. Die auf diese Weise aus 100 g α-Jonon erhaltenen Säuren wurden mit Hülfe von Kupferacetat getrennt, wie dies für die Gewinnung der Geronsäure beschrieben ist[1]). Hierbei wurde nun thatsächlich die für die Verbindungen der α-Reihe charakteristische Isogeronsäure gewonnen, während keine Spur von Geronsäure nachzuweisen war. Die Ausbeute an Isogeronsäure-Semicarbazon betrug kaum 1 g. Dasselbe zeigte nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmp. 198° und erwies sich als identisch mit dem Isogeronsäure-Semicarbazon aus α-Cyclo-Geraniumsäure.

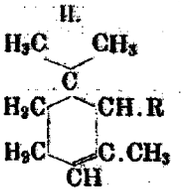
$C_{11}H_{19}N_3O_3$. Ber. C 52.40, H 8.30, N 18.34.
Gef. » 52.34, » 8.55, » 17.82.

Trotz dieser geringen Ausbeute an Isogeronsäure ist das Entstehen dieses Oxydationsproductes aus reinem α-Jonon indessen vollkommen beweiskräftig, um die Constitution des α-Jonons im Sinne der Formel I zu entscheiden und damit das α-Jonon als normales Glied der α-Cyclo-Citral-Reihe (II) zu erweisen.

I.



II.



Holzminden. Laboratorium von Haarmann & Reimer.

626. Br. Pawlewski: Ueber die Aenderung der Temperatur beim Erstarren geschmolzener organischer Körper.

(Eingegangen am 10. November.)

Vor 3 Jahren bemerkte ich[2]), dass Mischungen von *p*-Nitrochlorbenzol mit *p*-Dibrombenzol anomale Schmelzpunkte haben und sich der Theorie der Lösungen nicht fügen, während Mischungen von *m*-Nitrochlorbenzol mit *p*-Dibrombenzol mit der Theorie der Lösungen im Einklange stehende Schmelzpunkte aufweisen. Die bemerkte Anomalie bewog mich zur Inangriffnahme einer Untersuchung über die thermischen Eigenschaften organischer Körper in der Nähe ihrer Schmelzpunkte, und das umsomehr, als unsere Kenntnisse auf diesem Gebiete noch sehr lückenhaft sind.

In dieser Hinsicht habe ich über 50 organische Körper von verschiedenem Charakter untersucht, und will jetzt einen Theil meiner

[1]) F. Tiemann, diese Berichte 31, 859.
[2]) Diese Berichte 30, 2805.

Ergebnisse veröffentlichen; die Besprechung einiger specieller Fälle und besonderer Erscheinungen behalte ich mir für eine spätere Veröffentlichung vor.

Die bei der Erstarrung von Körpern auftretenden Temperaturänderungen wurden mit einem in eine bestimmte Menge des geschmolzenen Körpers eingetauchten Thermometer in bestimmten, gleich grossen Zeitintervallen beobachtet; die Resultate habe ich graphisch dargestellt. 5 g der untersuchten Substanz wurden in eine Röhre gebracht, welche in einer zweiten derartig angebracht war, dass zwischen den Wänden beider ein Luftraum entstand. In die in der inneren Probirröhre befindliche Substanz wurde ein genaues Thermometer eingetaucht; die äussere Probirröhre wurde auf einem Drahtnetz mittels eines Bunsenbrenners langsam erwärmt bis zur Schmelzung der Substanz und Erhöhung der Temperatur um 20- 40° über den Schmelzpunkt; hierauf beobachtete ich in Intervallen von je 20 Secunden die Temperatur in der erhitzten Masse.

Obwohl diese Methode von Fehlern nicht vollkommen frei ist, so ist sie doch bedeutend leichter ausführbar als die dilatometrische, und jedenfalls giebt sie den betreffenden Körper gut charakterisirende Resultate; oft erlaubt sie auch die in der Literatur verschieden angegebenen Schmelzpunkte zu controlliren, und nicht selten gelingt es, mit ihrer Hülfe isomere Körper auch in Fällen zu unterscheiden, in welchen eine solche Unterscheidung mit Hülfe anderer Methoden nicht leicht ist; derartige Untersuchungen können gewisse Fingerzeige bei calorimetrischen Bestimmungen der specifischen und der Schmelz-Wärme von organischen Körpern abgeben, sie können ferner in manchen Fällen über die Anwendung dieser oder jener Untersuchungsmethode entscheiden; endlich ergiebt diese Art der Untersuchung oft interessante und unerwartete Resultate. Deshalb bin ich der Ansicht, dass derartige Untersuchungen möglichst Berücksichtigung in der Laboratoriumpraxis finden sollten.

Die hier beschriebene Untersuchungsmethode ist insoweit genau als die für einen und denselben Körper gezeichneten Erstarrungscurven sich in bestimmten Temperaturgrenzen vollkommen decken — wenn sich der Körper bei der Schmelztemperatur nicht zersetzt oder eine tiefere Umwandlung erfährt. Diese Thatsache wurde oftmals und für verschiedene Körper bestätigt gefunden.

Da ich an dieser Stelle ganze Zahlenreihen und die Curven für einen jeden der untersuchten Körper nicht anführen kann, stelle ich die Ergebnisse allgemein graphisch dar, und nur als Beispiel führe ich eine Zahlentabelle an, um ein Bild von der Beobachtungsart und dem Material zum Zeichnen der Curven zu geben. Der Coëfficient bei einigen Zahlen der Tabelle zeigt an, dass die betreffende Zahl so viele Male wiederholt werden muss, als der Coëfficient Einheiten enthält, dass sich also die Temperatur bei dieser Zahl $20 \times (n-1)$

Secunden hält, da die Beobachtungen in Intervallen von je 20 Secunden gemacht wurden.

Tabelle.

A. *p*-Chlornitrobenzol.
B. *β*-Naphtylamin.
C. Campheroxim.
D. Anissäure.
E. *m*-Chlornitrobenzol.
F. *α*-Naphtylamin.
G. Vanillin.
H. Phtalid.

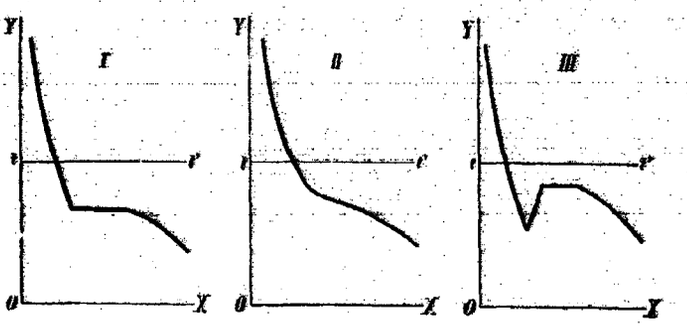
Curve I		Curve II		Curve III						
A	B	C	D	E			F		G	H
98.5	126.0	141.2	204.0	50.3	27.8	43.1[1]	60.0	32.5	101.0	91.6
93.5	121.0	137.3	196.0	48.7	27.5	43.0[2]	58.2	32.0	97.2	88.0
89.4	116.5	133.4	188.5	47.4	27.1	42.8[3]	56.4	31.5	93.8	84.5
86.5	113.0	130.0	184.5	46.0	26.8	42.7[2]	55.0	30.8	90.5	81.2
84.4	110.3	126.7	182.5	44.5	26.5	42.6	53.2	30.3	87.3	78.0
82.5	109.0	124.3	180.6	42.4	26.1	42.5	52.0	30.0	84.3	75.2
82.5	108.0	122.2	180.2	42.0	25.7	42.3	50.5	29.5	81.4	72.3
82.0[7]	107.7	120.5	179.7	41.0	25.5	42.2	49.1	29.1	78.8	70.0
81.8	107.5	119.3	179.2	40.0	25.3	42.0	47.7	28.7	76.0	67.5
81.7	107.2	118.0	178.3	39.0	25.1	41.8	46.5	29.2	73.8	65.2
81.7	107.0[4]	117.1	176.5	38.0	25.0	41.7	45.2	37.0	71.5	63.0
81.6	106.8[2]	116.2	173.0	37.0	24.7	41.5	44.1	45.0	69.2	61.2
81.4	106.7[2]	115.3	167.0	36.4	24.5	41.4	43.0	46.5	67.2	59.5[2]
81.3	106.6[2]	114.7	158.0	35.5	24.3	41.2	42.0	47.0	66.2	64.6
81.0	106.5	114.0	150.0	34.8	24.1	41.0	40.1	47.2[2]	63.5[2]	68.2
80.5	106.0	113.1	141.5	34.0	23.8	40.7	39.3	47.3	67.0	69.8
80.0	105.5	112.2	134.3	33.5	23.5	40.5	38.5	47.4[7]	73.5	70.2
79.2	104.7	111.2	127.5	32.7	23.2	40.2	37.7	47.3[2]	77.3	70.3
78.3	103.2	110.2	121.0	32.2	23.2	40.0	37.0	47.0	78.5	70.5[4]
76.7	101.2	109.3	115.0	31.6	23.0	39.6	36.1	46.9	79.1	70.4[2]
74.8	97.5	108.3	110.0	30.5	23.0	39.2	35.5	46.7	69.2[2]	70.3
73.0	92.5	107.4	104.2	30.0	22.8	38.8	35.0	46.5	79.1	70.1
70.6	88.0	106.7	99.7	29.5	43.2	38.5	34.2	46.5	79.0	70.0[2]
68.4	84.0	106.2	95.2	29.0	43.2	38.0	33.6	46.2	78.8	69.8
65.5	82.0	105.3	90.7	28.7	43.2[12]	37.5	33.0	45.9	78.6	69.6

In der Figur auf S. 3730 bedeuten die Abcissen OX die Zeit, die Ordinaten OY — die Temperatur; tt' bezeichnet die Schmelztemperatur des gegebenen Körpers, die auf gewöhnliche Art in Capillarröhren bestimmt oder direct aus der chemischen Literatur entnommen wurde.

Am häufigsten beobachtet man an organischen Körpern die Curven I und III, seltener II. Einige besondere Fälle, die von den Curven I, II, III abweichen, übergehe ich vorläufig.

Wenn wir die für verschiedene Körper construirten Curven so übereinander legen, dass sich die Temperaturen tt' decken, werden wir leicht die Unterschiede oder Aehnlichkeiten im thermischen Verhalten verschiedener Körper bei ihrer Erstarrung bemerken.

Zum Typus der Curve I gehören folgende von mir untersuchte Körper: *p*-Dichlorbenzol, *p*-Dibrombenzol, *p*-Chlornitrobenzol, *p*-Nitrophenol, *p*-Toluidin, ω-Dichlorxylol, *m*-Nitranilin, Triphenylmethan, Diphenyl, Naphtalin, Acenaphten, Stearinsäure, Phenylessigsäure, Brenzcatechin, Benzamid, Methyloxalat, Azobenzol, Formanisidin, Acetanilid, Diphenylamin, β-Naphtol, β-Napthylamin u. s. w.



In den Typus der Curve II müssen folgende Körper eingereiht werden: Campheroxim, Benzylanilin, Guajacol, Anissäure; im Allgemeinen fand ich bisher wenig Körper von einem ähnlichen Verhalten.

Zum Typus der Gruppe III gehören die Körper: Benzil, Benzoïn, Benzylidenaceton, Monochloressigsäure, *m*-Nitrochlorbenzol, Chloralhydrat, *p*-Chloranilin, *p*-Tolunitril, α-Naphtylamin, Vanillin, Cumarin, Phenol, Phtalid, Formanilid, Resorcin, Nitrophenylamin, Acetyldiphenylamin u. s. w. Die zu dieser Gruppe gehörigen Körper lassen sich bedeutend unter den Schmelzpunkt überkälten und beginnen erst mit der Zeit zu krystallisiren, wobei eine Temperaturerhöhung erfolgt. Diese Ueberkältung ist manchmal ziemlich beträchtlich, z. B.:

Bei Cumarin	67.0	— 63.0°	= 4.0°
» Phtalid	70.5	— 59.5°	= 11.0°
» Resorcin	109.0	— 96.8°	= 12.2°
» Benzoïn	131.7	— 116.5°	= 15.2°
» Vanillin	79.2	— 63.5°	= 15.6°
» α-Naphtylamin	47.4	— 28.7°	= 18.7°
» Benzil	73.2	— 39.1°	= 34.1°
» Acetyldiphenylamin . .	87.5	— 46.0°	= 41.5° u. s. w.

Man erkennt, dass von den isomeren Körpern einige zum Typus der Curve I gehören, wie z. B.: *p*-Chlornitrobenzol, Brenzcatechin, β-Naphtol, β-Naphtylamin und Benzamid, andere in den Typus der Curve III eingereiht werden müssen, wie z. B.: *m*-Chlornitrobenzol, Resorcin, α-Naphtylamin u. s. w.

Durch Schütteln, Mischen, Tüpfen des geschmolzenen Körpers kann man den Verlauf der Temperaturcurve ändern, d. h. vom Typus der Curve III zum Typus der Curve I übergehen.

Lemberg. Chem.-techn. Laborat. der k. k. techn. Hochschule.

627. **Arthur Michael: Zur Kenntniss der Natriumacetessigestersynthese und der Vierringbildung mittels Natriumäthylats.**

(Eingegangen am 10. August.)

»Nach meiner Meinung existirt überhaupt kein sauerstoffhaltiges Product, worin ein Metall direct an Kohlenstoff gebunden ist, sondern es ist stets mit dem Sauerstoff verbunden. Der Grund dieser Erscheinung liegt darin, dass in dieser Klasse von Verbindungen die Erhöhung der Negativität des Wasserstoffs, wodurch die Ersetzung desselben durch Metalle möglich wird, gerade durch die Anhäufung von solchen negativen, sauerstoffhaltigen Radicalen bedingt ist, aber dadurch entsteht ein Sauerstoff von solcher Negativität, dass er die Umlagerung in Natroxyl veranlassen wird«[1]). Nach diesem Princip ist die Bildung von Natriumacetessigester die Folge vom Neutralisationsbestreben des Natriums, und es wird dasselbe die Erzeugung derjenigen Constitution anstreben, bei welcher das Maximum der Entropie erreicht wird. Da die thermischen Aeusserungen in diesem Gebiete mit den Entropieverhältnissen, soweit bekannt ist, zusammenfallen, so handelt es sich um die Bindung des Metalles, wenigstens zum grösseren Theil, an das negativste der Sauerstoffatome, und der Uebergang von $H_3C.CO.CHNa.COOC_2H_5$ in $H_3C.C(ONa):CH.COOC_2H_5$ ist sicherlich eine stark exothermische Reaction. Es muss also eine jede solche exothermische, durch das Neutralisationsbestreben des Natriums bedingte Reaction zur Erzeugung einer Verbindung von grösserer Acidität führen. Diese Ansicht wurde experimentell geprüft.

Nach der von J. Wislicenus[2]) befürworteten Ansicht von Frankland ist die Fähigkeit zur Bildung solcher Natriumderivate eine Folge der directen Vereinigung von zwei Carbonylgruppen mit einem Kohlenwasserstoffradical. Von einem solchen Standpunkt ist die von Auwers[3]) untersuchte Addition von Natriummethylmalonsäureester an Fumarsäureester kaum verständlich; denn das Metall muss von einem Kohlenstoffatom, das mit zwei Carbonylen verbunden

[1]) Michael, Journ. f. prakt. Chem. [2], 37 (1888), 507.

[2]) Ann. d. Chem. 186, 182. [3]) Diese Berichte 24, 2890.

ist, zu einem mit nur einem Carbonyl verbundenen wandern. Zunächst war die Frage zu entscheiden, ob der bei dieser Condensation entstehende Butan-$\alpha\beta\gamma\gamma$-tetracarbonsäureester wirklich ein beständiges Natriumderivat zu bilden vermag, und es zeigte sich, dass Natrium nicht allein mit Leichtigkeit, selbst beim Abkühlen, unter Wasserstoffentwickelung und Entstehung eines isolirbaren Natriumproductes einwirkt, sondern dass das Erhitzen des letzteren mit Methyljodid zur Bildung eines Kohlenstoffhomologen führt. Auskunft über den Eintrittsort des Methyls wurde auf zweierlei Weise erhalten. Zunächst wurde durch Vereinigung von Natriumäthylmalonsäureester mit Crotonsäureester der β-Methylpentan-$\alpha\gamma\gamma$-tricarbonsäureester dargestellt, und derselbe, sowie auch der Propan-$\alpha\beta\beta$-tricarbonsäureester in seinem Verhalten gegen Natrium untersucht. Es zeigte sich, dass ersterer Ester vom Metall, unter Bildung eines isolirbaren Derivates, in der Kälte leicht angegriffen wird, und dass dieses Derivat, mit Methyljodid behandelt, fast quantitativ in ein Kohlenstoffhomologes übergeht: beim zweiten Ester dagegen fand eine Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur kaum statt, und das Metall verschwand erst beim längeren Kochen der ätherischen Lösung. Die zweite Beweisführung bestand im Nachweis, dass der aus Natrium-β-methylpropan-$\alpha\beta\gamma\gamma$-tetracarbonsäureester und Methyljodid dargestellte β-Methylbutan-$\alpha\beta\gamma\gamma$-tetracarbonsäureester mit dem durch Einwirkung von Methyljodid auf Natriumbutan-$\alpha\beta\gamma\gamma$-tetracarbonsäureester erhaltenen Körper nicht identisch ist. Zur Erklärung dieser Isomerie muss angenommen werden, dass in letzterem Fall ein α-Methylderivat sich gebildet hat.

Aus der exothermisch vor sich gehenden Bildung des Natrium-β-methylpentantricarbonsäureesters[1]):

$$C_2H_5.CNa(COOC_2H_5)_2 + H_3C.CH:CH.COOC_2H_5 = \begin{matrix} C_2H_5.C(COOC_2H_5)_2 \\ CH_3.CH.CHNa.COOC_2H_5 \end{matrix}$$

geht hervor, dass der Methylenwasserstoff des entsprechenden Esters negativer als der unter dem directen Einfluss von zwei Carbonylen stehende Methinwasserstoff des Aethylmalonesters sein muss, und daher ist die oben angeführte Ansicht von Frankland und Wislicenus nicht mehr haltbar. Ferner muss man aus der leichten Bildung eines Natriumderivates aus β-Methylpentan-$\alpha\gamma\gamma$-tricarbonsäureester und der Trägheit des Propan-$\alpha\beta\beta$-tricarbonsäureesters gegen Natrium den Schluss ziehen, dass für die Entstehung eines Natriumproductes es sich nicht allein um den directen Einfluss von negativen Radicalen handelt; denn bei diesen Körpern kommen $.CH_2.C(C_2H_5)(COOC_2H_5)_2$ und $.C(CH_3)(COOC_2H_5)_2$ auf $.CH_2.COOC_2H_5$ zur Wirkung, und

[1]) Der Uebersicht wegen nach der alten Auffassungsweise dargestellt.

es liegt auf der Hand, dass ersteres einen bedeutend geringeren directen Einfluss ausüben muss, als letzteres Radical [1]).

Es wurde schon früher [2]) hervorgehoben, dass die leichte Bildung und die Beständigkeit des Natriumacetessigesters nicht nur durch die Negativität des Methylenwasserstoffs des Acetessigesters bedingt wird, sondern auch durch die Lockerung der Affinität dieses Wasserstoffs zum damit verbundenen Kohlenstoff, zugleich durch die bedeutende Negativität des Sauerstoffatoms, an welches das Natrium zuletzt angelagert wird. Ferner müssen auch die räumlichen Stellungen der negativen Atome eine bedeutende Rolle spielen. Zergliedert man die im β-Methylpentan-$a\gamma\gamma$-tricarbonsäureester (I) und Propan-$a\beta\beta$-tricarbonsäureester (II) vorkommenden Sauerstoffatome [3]) in Betreff der Stellung derselben gegen die Kohlenstoffatome und Wasserstoffatome der Methylene, sowie den Carbonylsauerstoff des α-Carboxäthyls, so erhält man folgendes Resultat [4]):

[1]) Nach diesem Nachweis des lockernden, unmittelbaren Einflusses von negativen Radicalen ist es nöthig, denselben bei organischen Reactionen stets in Betracht zu ziehen: Beispiele einer derartigen Wirkung liegen schon mehrfach vor. So entstehen nach Stobbe (Ann. d. Chem. 308, 67) aus Acetophenon und Bernsteinsäureester isomere Verbindungen, die offenbar aus dem zuerst entstehenden Aldolderivat durch Wasserabspaltung gebildet werden. Da der Methylkohlenstoff in dem Aldolproduct unter den unmittelbaren, aber ziemlich stark negativen Einflüssen von O_2^5 und O_2^6 steht, so sollte der Wasserstoff des austretenden Wassers zum Theil vom Methyl herstammen. Dem Vertheilungsprincip (vergl. Journ. f. prakt. Chem. [2] 60, 341—354) zu Folge, muss aber der auf letzterem Wege entstandene Körper der Menge nach bedeutend gegen den zurückstehen, welcher durch Wasserstoffabgabe aus dem viel mehr unter negativen Einflüssen stehenden Methin gebildet wird. In der That entstehen, der Theorie entsprechend, nach Stobbe nur etwa 12 pCt. des ersteren Körpers. Ferner liegt jetzt die Möglichkeit vor, dass die Synthese eines sauerstoffhaltigen Natriumderivates, bei welchem das Metall direct an Kohlenstoff gebunden ist, realisirt wird. Bei diesem Problem handelt es sich um genügende Fernwirkung von negativen Atomen und Abneigung zur Bildung von gewissen Ringen aus dem entstehenden Natriumderivat.

[2]) Michael, Journ. f. prakt. Chem. [2], 37, 485; 60, 314.

[3]) Der Sauerstoff des Carbonyls hat einen grösseren Einfluss als der des Aethoxyls; es ist aber nicht nöthig, den Unterschied in diesem Falle zu berücksichtigen. Auch der Einfluss der weit minder wichtigen Kohlenstoffe wird nicht in Betracht gezogen.

[4]) Der obenstehende Index (vgl. das Schema auf folgender Seite) bedeutet die Stellung der betreffenden Sauerstoffatome gegen das in Betracht kommende Atom, wobei die Stellung des letzteren als 1 angenommen ist.

$$\text{I.}\quad \begin{matrix} {}^{5}O_{I} \\ {}^{6}O_{I} \\ {}^{7}O_{I} \end{matrix} \!\!>\!C\!<\!\! \begin{matrix} {}^{2}O_{II} \\ {}^{1}O_{II} \\ {}^{3}O \end{matrix} \qquad \text{II.}\quad \begin{matrix} {}^{4}O_{I} \\ {}^{5}O_{I} \\ {}^{6}O_{I} \end{matrix} \!\!>\!C\!<\!\! \begin{matrix} {}^{2}O_{II} \\ {}^{1}O_{II} \\ {}^{3}O \end{matrix}.$$

Da die rechten Seiten gleich sind, so muss der Unterschied in der Leichtigkeit der Bildung der Natriumderivate auf die Gesammteinflüsse[1]) der links stehenden Sauerstoffatome zurückzuführen sein. Offenbar ist der Kohlenstoff in I bedeutend mehr dem Sauerstoffeinfluss ausgesetzt als in II, wodurch eine erheblich grössere Verminderung der Verwandtschaft desselben zum Wasserstoff bedingt wird. Dagegen ist der Wasserstoff negativer in II als in I; da aber kein sehr bedeutender Unterschied im Gesammteinfluss der Stellungen 5 und 6 vorliegt, so handelt es sich um einen relativ geringen Polaritätsunterschied. In Betreff des Sauerstoffs ist derselbe negativer in II als in I; da aber der Sauerstoff des Acetons genügend negativ ist, um eine Natriumwanderung von Kohlenstoff zu Sauerstoff zu veranlassen, und, entsprechend der relativ geringen Negativität des betreffenden Sauerstoffes, der Natrium-methylbutantricarbonsäureester schon durch Wasser zerlegt wird, so spielt auch dieser Unterschied keine wichtige Rolle.

Es geht aus diesen Betrachtungen hervor, dass der Propantricarbonsäureester deshalb so schwierig ein Natriumderivat liefert, weil die Verwandtschaft des Methylenkohlenstoffes zum Wasserstoff nicht genügend gelockert ist, und dass dieser Zustand der Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung zur Entstehung von solchen Natriumproducten unerlässlich ist[2]).

Das Bestehen und die Isolirung der besprochenen Natriumderivate bringt die Frage der Wirkungsweise des Metalles auf Essigester wieder in den Vordergrund. Im Jahre 1887 traten Claisen und Lowman[3]) mit einer neuen Vorstellung über den Verlauf der Natriumacetessigestersynthese auf; und da diese Auffassung mit einer

[1]) Die relative Scala des Gesammteinflusses, daher die Summe der mittelbaren und unmittelbaren Wirkungen, ist: 1—2—3—5—6—4. (Vergl. Journ. f. prakt. Chem. [2] 60, 331.)

[2]) Der eingangs citirte Satz ist dahin zu modificiren, dass der Lockerung der Bindung von Kohlenstoff und Wasserstoff eine grössere Bedeutung zukommt, als der Verminderung der Positivität des Wasserstoffes. Eine zweite Vorstellung über die primäre Wirkungsweise von Natrium auf Essigester erklärt dieses Verhältniss, indem angenommen wird, dass sich die Erscheinung auf die Affinität von Natrium zum Carbonylsauerstoff gründet: es kann aber die Addition nur dann stattfinden, wenn die Entwickelung von Wasserstoff möglich ist.

[3]) Diese Berichte 20, 651.

scheinbar zutreffenden experimentellen Begründung verbunden wurde, ist sie fast allgemein angenommen worden. Es scheint mir aber, dass das vorliegende, experimentelle Material keineswegs als Stütze dieser Hypothese anzusehen ist, und es seien daher die verschiedenen, von Claisen[1]) vorgebrachten Gründe näher besprochen:

1. Auf absoluten Essigester wirkt Natrium bekanntlich nicht ein, es wird aber die Reaction durch Zusatz einer Spur Alkohol eingeleitet. Es ist indessen zweifelhaft, ob es überhaupt zwei ganz reine Körper giebt, die leicht auf einander einwirken. Man könnte aus der Indifferenz von Metallen gegen absolute Schwefelsäure mit gleicher Berechtigung den Schluss ziehen, dass Letztere keine Säure sei.

2. Nach Geuther[2]) bildet sich Natriumacetessigester durch Einwirkung von trocknem Natriumäthylat auf Essigester. Dieser Chemiker erhitzte zunächst alkoholisches Natriumäthylat mit Essigester auf dem Wasserbade, bis Alles abdestillirt war, und hebt nachdrücklich hervor, dass eine »Verbindung von Aethernatron mit Essigäther unter den angeführten Umständen nicht existirt«. Dann wurde die Doppelverbindung von Natriumäthylat und Alkohol mit Essigester auf 130° erhitzt, wobei nur 10 pCt. der Theorie an Acetessigester gewonnen wurden; dagegen wurden 32 pCt. desselben durch Erhitzen von trocknem Natriumäthylat und Essigester im geschlossenen Rohr auf 140° erhalten. Man ersieht daraus, dass die von Claisen acceptirte Additionsverbindung von Natriumäthylat und Essigester nicht allein ohne experimentelle Unterlage ist, sondern dass die Versuche mit Natriumäthylat eigentlich im schroffen Gegensatz zu seiner Hypothese stehen; denn metallisches Natrium liefert Natriumacetessigester bei bedeutend niedriger Temperatur in weit besserer Ausbeute, als selbst trocknes Natriumäthylat. Liefe die Wirkung des Natriums auf die Bildung des Aethylats hinaus, so könnte keine solche Differenz zu Gunsten des Metalls bestehen. Die Unwahrscheinlichkeit der Claisen'schen Erklärung geht aus der schönen Synthese[3]) des Zimmtsäureesters hervor. Zu reinem (»daher alkoholfreiem«) Essigester wurde unter Kühlung mit Eis Natriumdraht und dann langsam Benzaldehyd gegeben; das Gemisch, nach kurzem Stehen verarbeitet, liefert Zimmtsäureester in vorzüglicher Ausbeute. Verwendet man dagegen anstatt Natrium das trockne Natriumäthylat, so wird, erst nach mehrtägigem Stehen, etwa ein Dritttheil der Ausbeute an Zimmtsäureester gewonnen.

3. Namentlich betont Claisen die Nichtbildung von Isobutyrylisobuttersäureester beim Erhitzen von Isobuttersäureester mit Natriumäthylat; die Bildung gehe deshalb nicht vor sich, weil »der in

[1]) Ann. d. Chem. 297, 92. [2]) Zeitschr. f. Chem. 11, 652.
[3]) Claisen, diese Berichte 23, 976.

der Theorie geforderte Austritt zweier Moleküle Alkohol nicht mehr möglich ist«[1]). Beim Durchlesen der betreffenden Literatur finde ich nur die Erklärung, dass im Additionsproduct von Essigester und Natriumäthylat ein Bestreben »des mit negativen Gruppen überlasteten Kohlenstoffatoms, eine oder mehrere dieser Gruppen gegen die Kohlenstoffaffinitäten eines benachbarten Moleküls auszutauschen und so eine stabile Verbindung zu bilden«[2]) existirt. Man kann hierin schwerlich einen Grund dafür erblicken, dass obige Condensation nicht unter Austritt von einem Molekül Alkohol vor sich gehen sollte. Wenn die Claisen'sche Hypothese zu der interessanten Entdeckung der Bildung von Aethoxymethylenderivaten aus Orthoameisensäureester und Acetessigester geführt hat, so liegt in dieser, bei höherer Temperatur ausgeführten Alkoholentziehung vermittelst des Alkohol stark anziehenden Essigsäureanhydrids eigentlich kein Grund zu Gunsten der betreffenden Hypothese vor, um so weniger, als selbst unter diesen günstigen Bedingungen der Alkoholentziehung, die Reaction nur bei Anwendung von Substanzen wie Acetessigester ausführbar ist, dessen Methylenwasserstoffe ungleich reactionsfähiger als die Methylwasserstoffe des Essigesters sind[3]).

Wie auch die gewöhnliche Natriumacetessigestersynthese aufzufassen ist, so steht der Schluss, dass die Wirkung des Natriums für das Metall specifisch ist, sicher auf experimentellem Boden gegründet. Die Erklärung, die (jetzt) mit dem thatsächlich Bekannten (am besten) in Uebereinstimmung ist, liegt in der Annahme der Bildung von Natriumessigester. Eine solche Verbindung würde sofort eine exothermische, merotropische Umlagerung erleiden:

$$H_2CNa.COOC_2H_5 = H_2C : C{<}\begin{matrix}ONa\\OC_2H_5\end{matrix};$$

aber in diesem Falle fehlt es wahrscheinlich an Gelegenheit hierzu, denn es finden folgende Umsetzungen momentan statt:

$$H_2CNa.COOC_2H_5 + H_3C.COOC_2H_5$$
$$= H_3C.C{<}\begin{matrix}(ONa)\\OC_2H_5\end{matrix}{>}CH_2.COOC_2H_5$$

$$H_3C.C{<}\begin{matrix}(ONa)\\OC_2H_5\end{matrix}{>}CH_2.COOC_2H_5$$
$$= H_3C.(ONa) = CH.COOC_2H_5 + C_2H_5.OH.$$

---

[1]) Ann. d. Chem. 297, 95. [2]) Claisen, diese Berichte 20. 653.

[3]) Ein »Prüfstein« für die Claisen'sche Erklärung ist das Verhalten des Isobuttersäureesters jedenfalls nicht mehr als für irgend eine andere Vorstellung: denn die Bildung eines dem Natriumacetessigester analogen Derivates ist in diesem Falle ausgeschlossen, und ein analoger Verlauf der Reaction würde zur Entstehung eines Körpers führen, in welchem das Metall eine verhältnissmässig geringe Neutralisation erfahren würde, da Alkohol nicht aus dem Additionsproduct austreten konnte.

Ein principieller Unterschied müsste in der Leichtigkeit der Additionsfähigkeit von Natriumessigester und dem stabileren Merotrop desselben existiren; denn ersteres Product enthält ein grösseres Quantum potentieller Energie; und ähnliche Derivate, die Natrium an Kohlenstoff gebunden enthalten, wie die Natriumacetylene, addiren sich mit grosser Leichtigkeit zum Carbonyl in ganz ähnlicher Weise.

Obwohl die leichte Bildung des Natriumacetessigesters vielleicht eine Folge der primären Entstehung des labilen Natriumessigesters ist, so ist doch anzunehmen, dass der Merotrop desselben ebenfalls mit Essigester reagiren würde, nicht aber mit derselben Leichtigkeit, und man würde wahrscheinlich dem System Energie zufügen müssen. Eine solche Reaction ist die Bildung von Acetontricarbonsäureester durch Erhitzen von Natriummalonsäureester und Malonsäureester[1]). Die Alkoholbildung, welche bei der Acetessigestersynthese die Entstehung derselben zweideutig erscheinen liess, kann bei der Einwirkung von Natrium auf Propionitril nicht vorkommen, und in Folgedessen hat man den Verlauf dieser völlig analogen Synthese schon lange erkannt. Nach E. v. Meyer[2]), welcher auch die vorangehende Bildung des Natriumpropionitrils experimentell bewies, geht dieselbe auf folgende Weise vor sich:

$$H_3C.CHNa.CN + H_5C_2.CN = H_5C_2.C(:NNa).CH(CH_3).CN.$$

Der Grund des freiwilligen Alkoholverlustes aus dem zuerst gebildeten β-Aethoxynatroxyl-Buttersäureester liegt wohl hauptsächlich darin, dass das Natrium dadurch weit besser neutralisirt wird, und die Alkoholabspaltung wird durch die Reactionsfähigkeit des Methylenwasserstoffs ermöglicht. Die Gruppen $:C<^{OH}_{OC_2H_5}$ und $.C<^{OH}_{(OC_2H_5)_2}$ besitzen nur geringe Acidität, wie aus der leichten Zersetzbarkeit des Additionsproductes von Natriumäthylat mit dem Ester einer so starken Säure wie Oxalsäure sich ergiebt.

In welcher Weise die Bildung von Natriumacetessigester durch trocknes Natriumäthylat vor sich geht, lässt sich zur Zeit nicht bestimmt beurtheilen; es kann aber die Entstehung des labilen Natriumessigesters in Gegenwart von viel Alkohol kaum angenommen werden[3]). In jenem Fall kann es sich um eine C-Polymerisation handeln, die der

[1]) Willstätter, diese Berichte 32, 1272.

[2]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 38, 342.

[3]) Nimmt man an, dass die Reaction durch die Anziehung zwischen ungesättigtem Sauerstoff und dem Natrium des Aethylats bedingt wird, so bildet sich sofort $CH_2 . C<^{O.Na}_{O.C_2H_5}$, welches sich zum Carbonyl des Essigesters addirt.

Aldolbildung zur Seite stehen würde. Obwohl der Verlauf des letzteren Vorganges noch nicht klargestellt ist, so steht doch soviel fest, dass die früher angenommene, vorangehende Bildung eines Additionsproductes aus dem Aldehyd bestimmt auszuschliessen ist. Wäre die Annahme richtig, dass die Wirkungsweise der Salzsäure bei der Aldolbildung in der vorangehenden Entstehung von Aethylidenchlorhydrin bestehe, so sollte *symm.*-Dichloräther mit Aldehyd unter Bildung eines C-Homologen reagiren. Durch diese Annahme wird gerade die Hauptursache solcher Polymerisationen, d. h. die grosse, potentielle, chemische Energie des ungesättigten Carbonyls, verdeckt. Die Wirkung von Mineralsäuren ist dahin zu deuten, dass die Additionsfähigkeit des Carbonyls durch die Anwesenheit eines stark sauren Mediums wesentlich erhöht wird[1]), während vermittelst alkalischer Reagentien die Aldolisirung durch die Entstehung und Neutralisation der sich bildenden sauren Producte hervorgerufen wird. Es hängt aber die Leichtigkeit der C-Polymerisation nicht allein von der zunehmenden Negativität des Carbonyls[2]), durch welche die Additionsfähigkeit desselben und die Acidität der erzeugten Producte zunehmen, sondern auch von der Reactionsfähigkeit desjenigen Wasserstoffatoms ab, welches sich mit dem Carbonylsauerstoff verbindet. Es ist daher zu verstehen, dass man einerseits durch Anwendung von Estern starker organischer Säuren, andererseits durch Vermehrung der chemischen Beweglichkeit des Wasserstoffs, eine Aldolisirung vermöge des Neutralisationsbestrebens des Metalls im Natriumäthylat bewerkstelligen könnte, die in weniger günstigen Fällen ausbleiben würde.

Die Annahme, dass wegen Entstehung des Natriumacetessigesters ein ähnliches Natriumderivat aus dem Isobuttersäureester sich bilden müsse, ist, vom vorliegenden Standpunkt aus, offenbar unhaltbar; man könnte mit gleichem Grunde vom Methylacetessigester verlangen, dass er Kaliumcyanid zersetze, weil dies vom Acetessigester vollbracht wird. Im Natriumäthylat ist das Metall schon theilweise neutralisirt; daher ist ein Theil seiner Energie durch Wärmebildung verloren gegangen, und in diesem Verhältniss liegt der Grund, dass Isobuttersäureester nicht von Natriumäthylat, wohl aber von Natrium angegriffen wird. Der Hauptverlauf dieser complicirten Reaction, bei welcher organische Salze, Ketone, Diketone und Umwandlungsproducte derselben entstehen, liegt wohl in der Anlagerung des Metalls an den Carbonylsauerstoff. In Folge der Verminderung der Negativität der un-

[1]) Es ist dies eine allgemeine Erscheinung, wie z. B. die leichte Esterificirung vermittelst geringer Mengen Mineralsäuren, oder die C-Polymerisation von Aldehyden mit Phenolen durch Spuren von Mineralsäuren.

[2]) Vgl. Journ. für prakt. Chem. [2] 60, 291. Regel VI.

gesättigten Kohlenstoffatome findet dann eine C-Polymerisation und darauffolgende Natriumäthylatabspaltung statt:

$$[(H_3C)_2CH.COOC_2H_5]_2 + Na_2 = \begin{matrix}(H_3C)_2CH.C<\begin{matrix}OC_2H_5\\ONa\end{matrix}\\ (H_3C)_2CH.C<\begin{matrix}ONa\\OC_2H_5\end{matrix}\end{matrix}.$$

Die Frage nach der Existenz der dem Natriumacetessigester ähnlichen freien Natriumderivate erledigt sich aus den vorhergehenden Betrachtungen. Natriumessigester ist nicht isolirbar, da das Metall nicht genügend neutralisirt ist, um eine Carbonyladdition unter den vorliegenden Verhältnissen zu verhindern. Schon beim Aceton[1]) oder Acetophenon[2]) scheinen die Bedingungen vorhanden zu sein, dass ein selbstständiges Natriumderivat entstehen kann, da in diesen Fällen das Metall durch Radicale neutralisirt ist, die bedeutend negativer als Carboxäthyl sind.

Nimmt man die Natroxylstructur des freien Natriumacetessigesters[3]) an, so liegt in der Frage nach dem Verlauf der Bildung von C-Homologen aus demselben eines der bedeutungsvollsten chemischen Probleme der Jetztzeit; denn es handelt sich um die richtige Auffassung eines jeden chemischen Umsatzes, bei dem ein ungesättigtes

[1]) Freer, Amer. Chem. Journ. 17, 1.

[2]) Beckmann und Paul, Ann. d. Chem. 266, 14.

[3]) Es scheint der Beobachtung vielfach entgangen zu sein, dass ich meine theoretischen Auffassungen beim Acetessigester und dem Natriumderivat desselben nur als einen speciellen Fall einer allgemeinen Theorie ansah und (Journ. für prakt. Chem [2] 37, 506—522) dieselbe für die wichtigen chemischen Vorgänge, bei denen damals Tautomerie angenommen wurde, eingehend besprochen habe. Ich möchte dies hervorheben, weil es nur dadurch zu erklären ist, dass von Zeit zu Zeit die gleichen, oder sehr nahe liegenden Betrachtungen als neue Gedanken veröffentlicht werden. Zur Zeit der Aufstellung der Theorie (1888) lag nicht genügendes experimentelles Material vor, um sich mit solcher Sicherheit über manche Anwendung derselben aussprechen zu können, wie dies jetzt der Fall ist. So wurde z. B. bei der (S. 517) Discussion des Ueberganges von Metall vom Stickstoff zum Sauerstoff die Regel aufgestellt, dass Carbonyl mit einem Radical von mindestens der Negativität von $H_5C_6.CH:CH.$ verbunden sein müsse, aber als später Tafel (diese Berichte 23, 103) und Comstock (Amer. Chem. Journ. 13, 520) die Bildung von *O*-Derivaten aus Silberacylamiden bewiesen, folgte offenbar, dass auch weniger negative Radicale dazu ausreichen. Aus dem betreffenden Auffassungsprincip ergab sich, dass die Säureamide nur als Amidoderivate angesehen werden können, und dass man nicht berechtigt ist, aus dem Verhalten ihrer Metallderivate einen Schluss auf die Constitution der freien Verbindungen zu ziehen. Diese Beziehungen sind namentlich bei der freien Cyansäure (CN.OH) und ihren Salzen (S. 509) besprochen worden, und dabei wurde hervorgehoben, dass die Tendenz solcher Hydroxylverbindungen, in Imidderivate überzugehen, auch bei den

Atomsystem ins Spiel kommen kann. Die aus der Zeit der Substitutionstheorie überlieferte Idee, dass es sich bei doppelter Umsetzung um einen directen Umtausch gewisser Atome und Radicale handele, ist eigentlich schon vor dreissig Jahren durch Entdeckungen in der organischen Chemie unhaltbar geworden; denn es zeigte sich, dass die Bildung des einen oder des anderen Isomeren nicht allein von dem Metall des angewandten Salzes, sondern dass selbst bei gleichbleibendem Salze die Entstehung von structurverschiedenen Producten von der Natur des angreifenden organischen Radicals abhängig ist. Das früher angewandte Erklärungsprincip [1]), dass solche Unterschiede durch vollständige oder theilweise Bildung von intermediären Additionsproducten bedingt werden, ist in Folge experimenteller Resultate für die weitaus meisten Reactionen durch eine andere, naturgemässere Auffassung ersetzt worden [2]), und dieses Princip kommt nicht allein bei organischen, sondern auch bei allen solchen anorganischen Reactionen zur Geltung, bei welchen ein ungesättigtes Atomsystem zur Wirkung kommen kann.

Bei der Neutralisation einer solchen Säure mit einer Base findet eine nach dem Neutralisationsprincip [3]) vor sich gehende Addition der Base zu dem ungesättigten, daher bedeutende potentielle Energie enthaltenden Atomsystem der Säure statt, wobei es von der Natur des mit dem Sauerstoff verbundenen Nichtmetalles abhängt, ob eine darauffolgende Wasserabspaltung stattfindet oder nicht. Auch bei den doppelten Umsetzungen von Säuren mit Salzen oder von Salzen unter einander geschieht die Trennung des Metalls vom Nichtmetalle durch dessen Anziehung zu dem negativsten Sauerstoff des anderen Systems, daher durch den des ungesättigten Atomsystems. Die Zerlegung des Kochsalzes durch Schwefelsäure wird durch die Verwandtschaft des Wasserstoffs zu Chlor, sowie des Sauerstoffs des Sulfuryls zum Metall bewirkt, und an diesen Sauerstoff lagert sich das Metall an, indem der vorher an Wasserstoff gebundene Sauerstoff nun ungesättigt functionirt. Die Umsetzung von Kaliummetaphosphat mit Silbernitrat wird durch die Verwandschaft der Sauerstoffe in den ungesättigten Atomsystemen zu Kalium und Silber veranlasst.

Alkylderivaten ersterer Verbindungen sich zeigt, und zwar geht diese Umwandlung relativ um so leichter vor sich, je weniger positiv das Alkyl ist. Diese Beziehungen (S. 510) wurden verallgemeinert, und zahlreiche, in der letzten Zeit ausgeführte Umlagerungen haben die Richtigkeit derselben weiter bestätigt. Das mir soeben zugegangene Heft der Annalen enthält eine Arbeit von W. Wislicenus (312, 34), in welcher dieselben Betrachtungen angestellt werden.

[1]) Michael, Journ. für prakt. Chem. [2] 37, 518.

[2]) Journ. für prakt. Chem. [2] 60, 318—325.

[3]) Journ. für prakt. Chem. [2] 60, 290 (Regel I).

Die geläufige Hypothese, es handele sich bei solchen doppelten Umsetzungen um einen einfachen Austausch, entbehrt nicht nur jeder experimentellen Begründung, sondern es liegt ihr auch eine Annahme zu Grunde, welche vom Standpunkt der Ausnutzung der bedeutendsten unter den vorhandenen chemischen Kräften aus höchst unwahrscheinlich ist. Indem die zum Verständniss organischer Reactionen nöthige Vorstellung über den Verlauf des doppelten chemischen Umsatzes auf analoge anorganische Zersetzungen übertragen wird, kommt dadurch die Einheitlichkeit in der Wirkungsweise atomarer chemischer Kräfte zum Vorschein.

Bei der Addition von Natriummalonsäureester zu ungesättigten Estern des Fumarsäuretypus wurde früher[1]) beobachtet, dass in alkoholischen Lösungen erhebliche Mengen von Nebenproducten entstehen, die in ätherischen Lösungen stark zurücktreten. Diese Nebenproducte sind saurer Natur und enthalten meistens eine aus der Natriumcarbonatlösung durch Kohlendioxyd fällbare Substanz. Das Entstehungsverhältniss derselben ist von der Constitution des ungesättigten Esters abhängig; z. B. entsteht aus Natriumäthylmalonsäureester und Crotonsäureester nur wenig eines sauren Productes, bedeutend mehr von demselben bildet sich aus Fumarsäureester; mit Citraconsäureester gelang es überhaupt nicht, das normale Additionsproduct zu isoliren. In dieser Arbeit ist die Reaction bei dem Citraconsäureester verfolgt worden, und es wurde bewiesen, dass es sich um die Bildung von Ketotetramethylenderivaten handelt. Das aus dem Einwirkungsproduct von Natriumäthylmalonsäureester auf Citraconsäureester durch Kohlendioxyd gefällte Oel, besitzt die Zusammensetzung des normalen Additionsproductes weniger ein Molekül Alkohol und enthält eine Ketogruppe. Um die Entstehung eines solchen Körpers verfolgen zu können, wurde die Addition in ätherischer Lösung versucht; es gelang aber nicht, dieselbe auszuführen; man erhielt indessen den Körper durch Erhitzen von aus Natriummalonsäureester und Citraconsäureester dargestelltem Natrium-β-Methylpropan-$\alpha\beta\gamma\gamma$-tetracarbonsäureester mit Aethyljodid, und es zeigte sich, dass derselbe Körper beim Stehen mit alkoholischem Natriumäthylat eine Alkoholcondensation unter Bildung desselben Ketoproductes erleidet.

In Rücksicht auf die bekannte Tendenz zur Entstehung von fünf- und sechs-gliederigen Ringen war die Annahme der Bildung eines solchen Derivates in diesem Falle naheliegend; dieselbe wurde aber dadurch unhaltbar, dass nicht nur Natriummethyl-, sondern auch Natriumäthyl-Malonsäureester mit Citraconsäureester ähnliche Ketoverbindungen lieferte. Auch zeigte das Resultat der Verseifung mit Salzsäure, bei welcher zwei Kohlendioxydmoleküle, unter Bildung von zwei alloisomeren,

[1]) Michael und Schulthess, Journ. für prakt. Chem. [2] 45, 55.

einbasischen Ketonsäuren, austreten, dass eine solche Auffassung unhaltbar ist; denn solche γ- oder δ-Ketonsäureester konnten bei dieser Zersetzung nicht einbasische Säuren liefern. Die angeführten Thatsachen stimmen mit der Annahme folgender Umsetzungen völlig überein[1]):

$$C_2H_5.CH(COOC_2H_5)_2 + H_3C.C.COOC_2H_5 \;\vdots\; HC.COOC_2H_5 = H_5C_2.C(COOC_2H_5)_2 \;\; H_3C \;\; C_2H_5OOC > C.CH_2.COOC_2H_5$$

$$C_2H_5.C(COOC_2H_5)_2 \;\; H_3C \;\; C_2H_5OOC > C.CH_2.COOC_2H_5 = H_5C_2.C(COOC_2H_5)(CO) \;\; H_3C \;\; C_2H_5OOC > C.CH.COOC_2H_5 + C_2H_5.OH.$$

Da in diesem Körper das Carbonyl in der β-Stellung zu zwei Carboxäthylen vorkommt, so müssen zwei Carboxyle bei der Verseifung austreten:

$$C_2H_5.C(COOC_2H_5)(CO) \;\; H_3C \;\; C_2H_5OOC > CH.CH.COOC_2H_5 + 3H_2O = H_5C_2.CH.CO \;\; H_3C \;\; HOOC > C - CH_2 + 3C_2H_5.OH + 2CO_2.$$

Von theoretischem Interesse ist die Entstehung eines analogen Productes aus β-Methylpropan-$\alpha\beta\gamma\gamma$-tetracarbonsäureester, denn hier ist die Möglichkeit des Alkoholaustrittes nach einer anderen Richtung hin gegeben:

$$HC(COOC_2H_5)_2 \;\; H_3C \;\; C_2H_5OOC > C.CH_2.COOC_2H_5 = C(COOC_2H_5)_2 \;\; H_3C \;\; C_2H_5OOC > C.CH_2.CO + C_2H_5.OH.$$

Eine solche Verbindung würde aber offenbar nicht die nöthige Acidität besitzen, um Natriumcarbonat zu zersetzen, und die Condensation führt [hier, wie in anderen Fällen[2]], zu einem Product von derjenigen Constitution, welches das Natrium am meisten neutralisirt. Diese leichte Bildung von Ketotetramethylenderivaten mittels Natrium-

[1]) Es erscheint auch die Bildung eines Trimethylenderivates möglich, aber eine solche Annahme ist weit weniger wahrscheinlich.

[2]) Michael, Journ für prakt. Chem. [2], 60, 425.

äthylats[1]) zeigt die Wirkung von Nebengruppen auf die Leichtigkeit der Kettenbildung in bemerkenswerther Weise. Bei den angeführten Beispielen genügt kaum der Einfluss von β-Methyl, wohl aber der von β-Carboxäthyl, den Ringschluss zu bewirken; dass aber β-Methyl nicht ohne Einfluss ist, beweist die leichtere Ringbildung, wenn die beiden Radicale in der Substanz vorliegen. Auch γ-Alkyl zeigt eine erleichternde Wirkung, denn während sich unter den Producten aus Natriummalonsäureester und Citraconsäureester geringe Mengen von neutralem Additionsproduct vorfinden, bildeten sich bei Anwendung von Natriumäthylmalonsäureester nur saure Derivate. Ein abweichendes Resultat ergab sich bei der Einwirkung von Natriumäthyl- und Natriummethyl-Malonsäureester auf Fumarsäureester, indem bedeutend grössere Quantitäten von saurem Product im ersten, als im letzten Falle sich bildeten; es begünstigt daher Aethyl mehr als Methyl die Ringbildung. Da es nicht gelungen ist, aus normalen Fettderivaten eine Vierringcondensation zu bewirken, so bestätigt obiges Verhältniss die früher betonte Nothwendigkeit, bei theoretischen Betrachtungen über Ringschlüsse die Folgerungen nur aus dem Verhalten von streng analogen Verbindungen zu ziehen[2]).

Experimenteller Theil.

Natriumäthylmalonsäure- und Fumarsäure-Ester.

Der Pentan-$\alpha\beta\gamma\gamma$-Tetracarbonsäureester,

$$C_2H_5 . C(CO_2C_2H_5)_2 . CH(CO_2C_2H_5) . CH_2 . CO_2C_2H_5,$$

wurde zuerst von Auwers und v. Meyenburg[3]) dargestellt, ohne indessen analysirt zu werden, und später von Ruhemann und Cunnington[4]). Jene Chemiker erhitzten eine alkoholische Lösung von Natriumäthylmalonsäure- und Fumarsäure-Ester auf dem Wasserbade und versetzten nach vollendeter Einwirkung das Product mit Wasser und Schwefelsäure. Wie unten gezeigt wird, entsteht bei solchen Additionen zu mehrbasischen, ungesättigten Estern neben dem

[1]) Auwers (diese Berichte 26, 364) hat schon früher die Entstehung eines Ketoderivates bei der Einwirkung von Natriummalonester auf Aconitsäureester nachgewiesen und dasselbe als ein Pentamethylenderivat aufgefasst. Nach dem Beweis der leichten Bildung von Vierringproducten aus ähnlichen Verbindungen ist diese Annahme nicht mehr sicher. Aus Alkylmalonsäureestern und Aconitsäureester aber können sich nur Pentamethylenverbindungen bilden.

[2]) Michael, Journ. für prakt. Chem. [2], 49, 23. Ich glaube daher, dass der von Dieckmann (diese Berichte 32, 2230) ausgesprochene Zweifel in Betreff der Beziehung zwischen der Abhängigkeit der Leichtigkeit des Ringschlusses von der Kettenlänge nicht hinreichend begründet ist (vgl. Journ. für prakt. Chemie [2], 60, 337).

[3]) Diese Berichte 24, 2897. [4]) Journ. Chem. Soc. 73, 1010.

normalen, durch Wasser zersetzten Natriumderivat stets ein Gemisch von Körpern, deren Natriumderivate gegen Wasser beständig sind; und, da letztere Producte sich beim Destilliren zum Theil zersetzen, ist es unmöglich, das reine, normale Additionsproduct auf diese Weise darzustellen. Der gleiche Einwand ist gegen die Synthese von Ruhemann und Cunnington, welche ein Gemisch der Ester mit wenig Natriumäthylat erwärmten, zu erheben.

Zu einer Lösung von 2.1 g Natrium in 25 g absolutem Alkohol wurden 17.5 g Aethylmalonsäureester und dann 16 g Fumarsäureester gegeben. Die Einwirkung fand sofort statt, und nach kurzer Zeit stieg die Temperatur der Lösung von 20° auf 50°. Nach 12-stündigem Stehen wurde die kirschrothe Lösung im Vacuum solange erwärmt, bis der Alkohol zum grössten Theil verjagt war, und dann der Rückstand mit Wasser versetzt. Das Gemisch wurde dreimal mit Aether extrahirt und der Auszug zunächst mit verdünnter Kalilauge, dann bis zur Farblosigkeit mit Wasser ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen und Verjagen des Aethers wurde der Rückstand im Vacuum destillirt, wobei die Hauptmenge (20.6 g) von 196—198° (corr.) unter 14 mm Druck überging. Von niedrig siedenden Producten wurden etwa 4 g, und von höher siedenden nur 1 g gewonnen. Bei der zweiten Fractionirung der Hauptmenge ging dieselbe ohne Zersetzung zum grössten Theil bei 197° (corr.) unter 13.5 mm Druck über[1]).

0.2091 g Oel: 0.4332 g CO_2, 0.1491 g H_2O.

$C_{17}H_{28}O_8$. Ber. C 56.66, H 7.77.
Gef. » 56.49, » 7.92.

Zur Verseifung wurde der Ester 30 Stunden mit dem 2-fachen Volumen eines Gemisches von concentrirter Salzsäure und Wasser in einem Kolben mit Luftkühler gekocht, wobei sich Kohlendioxyd langsam entwickelte. Die klare Lösung wurde auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen, eingeengt, und diese Operation so lange wiederholt, bis nur Spuren Salzsäure zurückblieben. Die anfangs klebrige Masse erstarrte noch während des Erhitzens zu einer krystallinischen Substanz, die von 115—145° schmolz und unzweifelhaft aus einem Gemisch stereomerer Aethyltricarballylsäuren bestand. Das Product ist leicht löslich in kaltem Wasser und Essigester, nur mässig in trocknem Aether. Zur Trennung der Säuren wurde die getrocknete Masse in wenig heissem Eisessig gelöst, aus welchem sich beim langsamen Stehen compacte, durch-

[1]) Es scheint nicht vortheilhaft zu sein, mehr als 25 g Aethylmalonsäureester auf einmal zu verarbeiten. Ruhemann und Cunnington (loc. cit.) geben 203—204°, unter 11 mm Druck, als Siedepunkt an. Die angeführte Kohlenstoffbestimmung weist darauf hin, dass sie keine reine Substanz analysirt haben.

sichtige Prismen mit abgestumpften Enden absetzten. Nach dreifachem Umkrystallisiren schmolz die Aethyltricarballylsäure constant bei 155—157°, obwohl dieselbe schon bei 153° etwas zusammensinterte[1]).

0.1885 g Sbst.: 0.3263 g CO_2, 0.0996 g H_2O.

$C_8H_{12}O_6$. Ber. C 47.06, H 5.88.
Gef. » 47.21, » 5.87.

Das oben erwähnte, bei der Einwirkung von Natriumäthylmalonsäureester auf Fumarsäureester entstehende Product von saurer Natur bestand aus zwei Verbindungen, die durch mehrfaches Ausschütteln ihrer ätherischen Lösung mit Natriumcarbonatlösung getrennt werden können. Der lösliche Theil bildete ein gelbliches Oel (aus 60 g Aethylmalonsäureester wurden 35 g desselben gewonnen); dasselbe konnte selbst im stärksten Vacuum nicht destillirt werden, da es sich schon bei 150° unter Kohlendioxydbildung zersetzte. Eine Portion von 15 g wurde 2 Stunden auf 180—190° erhitzt, wobei 1.8 g Kohlendioxyd gebildet wurden; das rückständige Oel wurde in Aether aufgenommen, mit Alkali ausgeschüttelt, und das neutrale, nur etwa 5 g wiegende Product im Vacuum destillirt, wobei etwa $^4/_5$ des Oeles von 173—176° unter 13 mm Druck übergingen. Bei der zweiten Fractionirung dieses Antheiles ging der grössere Theil von 168—169° unter 11 mm Druck über.

0.1887 g Oel: 0.3983 g CO_2, 0.1402 g H_2O.

$C_{14}H_{24}O_6$. Ber. C 58.33, H 8.33.
Gef. » 57.86, » 8.35.

Die Substanz entspricht der empirischen Zusammensetzung des Pentan-$\alpha\beta\gamma$-tricarbonsäureesters, welcher sich aus dem gebildeten Pentan-$\alpha\beta\gamma\gamma$-tetracarbonsäureester durch die Verseifung von einem der γ-Carboxäthyle und Abgabe von Kohlendioxyd bilden konnte. Auch ein verhältnissmässig nur geringer Theil des angewandten Aethylmalonsäureesters musste eine analoge Zersetzung erlitten haben, denn es wurde beim obigen Versuche ein Destillat erhalten, welches zum Theil aus Buttersäureester bestand. Dass eine Verseifung stattgefunden hat, wurde ferner dadurch bewiesen, dass durch Erhitzen einer weiteren Portion des Rohproductes mit Alkohol und wenig Schwefelsäure auf dem Wasserbade und Fractionirung aus dem neutralen Antheile etwa ein Drittel vom Gewicht des angewandten Oeles an obigem Pentantetracarbonsäureester gewonnen werden konnte[2]).

[1]) Auwers (diese Berichte 24, 310 und 2897) führt drei Verbrennungen für seine bei 147° schmelzende Säure an, die, obwohl sie unter einander gut übereinstimmen, doch bedeutend zu hohe Zahlen für Kohlenstoff und Wasserstoff zeigen.

[2]) Nebenbei entsteht auch ein Derivat des »Tetramethylens«, denn durch Behandlung der alkalischen Lösung des sauren Productes mit Kohlendioxyd wird etwas Oel gefällt.

α-Methylpentan-αβγγ-Tetracarbonsäureester.

Der Pentan-αβγγ-tetracarbonsäureester wird leicht von Natrium unter Wasserstoffentwickelung und Bildung eines Natriumderivates angegriffen. Zur Darstellung des Productes wurde der Ester in der zweifachen Menge absoluten Aethers gelöst und die äquivalente Menge Natriumdraht hinzugefügt. Es fand sofort Einwirkung statt, indem der Aether sich zum Kochen erhitzte und die Lösung eine gelbe Farbe annahm. Gegen Ende der Einwirkung wurde die Reaction träge, und man musste das Gemisch etwa 6 Stdn. stehen lassen, bis die letzten Spuren des Metalls verschwanden. Das Natriumderivat ist in Aether leicht löslich, und die Lösung kann im Vacuum fast bis zur Trockne eingeengt werden. Beim Stehen im Vacuum blieb ein gelbliches, staubtrockenes Pulver zurück, welches durch Wasser in Ester und Natriumhydrat zersetzt wurde.

0.8389 g vacuumtrockene Sbst.: 0.1525 g Na_2SO_4.

$C_{17}H_{27}O_8Na$. Ber. Na 6.02. Gef. Na 5.89.

Zur Darstellung von Alkylhomologen des Esters kann man denselben mit alkoholischem Natriumäthylat und Alkyljodid erhitzen; es ist aber dieses Verfahren weniger vortheilhaft als die Synthese in ätherischer Lösung, da sich im ersten Fall Nebenproducte bilden. Methyljodid wirkt auf den Natriumpentantetracarbonsäureester in absolut ätherischer Lösung schon in der Kälte ein; die Reaction ist indessen, selbst nach mehrtägigem Stehen, nur theilweise vor sich gegangen. Vorzuziehen ist es daher, das einen Ueberschuss von Methyljodid enthaltende Gemisch 4 Stdn. im geschlossenen Rohr auf 100° zu erhitzen, nach welcher Zeit, trotzdem das Product dann noch eine schwache, alkalische Reaction zeigt, die Umsetzung vollendet ist. Es wurde der Inhalt des Rohres mit Wasser versetzt, zunächst mit schwacher Kalilauge, dann zweimal mit Wasser ausgeschüttelt und nach dem Trocknen und Verjagen des Aethers der Rückstand im Vacuum fractionirt. Aus 25 g des Esters wurden 21 g des reinen methylirten Derivates gewonnen. Der alkalische Auszug enthielt nur eine geringe Menge eines Verseifungsproductes und wurde nicht weiter untersucht. Der Ester siedete ohne Zersetzung bei 201 – 202° (corr.) unter 12 mm Druck[1]).

I. 0.2367 g Oel.: 0.4999 g CO_2. 0.17729 g H_2O. — II. 0.2635 g Oel: 0.5567 g CO_2. 0.1943 g H_2O. — III. 0.2579 g Oel: 0.5000 g CO_2. 0.1758 g H_2O.

$C_{18}H_{30}O_8$. Ber. C 57.74, H 8.02.

Gef. » 57.60, 57.83, 57.74, » 8.33, 8.11, 8.19.

Von verdünnter siedender Salzsäure wird die Verbindung schwierig, unter Kohlendioxydentwickelung, verseift. Die stark eingeengte Lösung erstarrte zu weissen, prismatischen Krystallen, die

[1]) I und II waren Producte verschiedener Darstellungen. Für III wurde das constant siedende Product II nochmals fractionirt.

von 125—144° schmolzen. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus wenig Wasser, in welchem sie leicht löslich sind, schmolzen sie bei 138—146°.

Diese Krystalle bestanden offenbar aus einem Gemisch stereomerer Aethylmethyltricarballylsäuren, die sich auf diese Weise sehr schwer trennen lassen.

Der Methylpentantetracarbonsäureester wird in ätherischer Lösung ebenfalls von Natrium angegriffen; indessen ist die Einwirkung sehr träge, und nach einem Tage war nur etwa die Hälfte des Metalls verschwunden. Nach vierstündigem Erhitzen war Alles in Lösung gegangen. Die Lösung zeigte eine kirschrothe Farbe; beim Erhitzen mit Methyljodid auf 100°, nahm sie eine an Fluorescein erinnernde Fluorescenz an, indem sich Natriumjodid bildete. Es scheint aber, als ob sich neben der Methylirung andere Processe vollziehen, da die Fractionirung des Productes auf die Gegenwart von mehreren Körpern hinwies.

Darstellung und Methylirung des β-Methylbutan-$\alpha\gamma\gamma$-tricarbonsäureäthylesters,

$$CH_3.C(CO_2C_2H_5)_2.CH(CH_3).CH_2.CO_2C_2H_5.$$

Es wurden 30 g Methylmalonsäureester zu einer Lösung von 4 g Natrium in 50 g absolutem Alkohol und nach Abkühlung alsdann 19.5 g Crotonsäureester hinzugegeben. Schwache Erwärmung fand statt; zur Vollendung der Addition wurde die Lösung 8 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Das Product wurde in viel Wasser gegossen, mehrmals mit Aether ausgezogen und die ätherische Lösung, nach dem Ausziehen mit verdünntem Alkali und Wasser, getrocknet und fractionirt. Es wurden 12 g Oel erhalten, welches unter 10 mm Druck von 35—108° überging; nach mehrmaliger Fractionirung erwies es sich als ein Gemisch von β-Aethoxybuttersäureester und unverändertem Methylmalonsäureester; das Thermometer stieg dann rasch auf 160° und von 160—166° gingen 16 g des farblosen Additionsproductes über. Durch Umfractionirung dieses Theils wurden 12 g Oel gewonnen, welches constant unter 10 mm Druck bei 160.5—161° (corr.) siedete.

0.1641 g Oel: 0.3514 g CO_2, 0.1256 g H_2O.

$C_{14}H_{24}O_6$. Ber. C 58.33, H 8.33.

Gef. » 58.44, » 8.50.

Bei dieser Reaction hatten sich saure Producte in so untergeordneter Weise gebildet, dass dieselben nicht untersucht wurden.

Zur Methylirung dieses β-Methylbutan-$\alpha\gamma\gamma$-tricarbonsäureesters wurde derselbe im gleichen Gewichte absoluten Aethers gelöst und das äquivalente Gewicht Natriumdraht zugesetzt. Es fand sofort eine lebhafte Einwirkung unter Wasserstoffentwickelung statt, und, obwohl der Kolben abgekühlt war, verschwand das Metall nach einer halben Stunde vollständig. Die Lösung des Natriumderivates wurde mit einem

Ueberschuss von Methyljodid im zugeschmolzenen Rohr 3 Stdn. auf 100° erhitzt; es war aber schon nach 5 Minuten langem Erhitzen die Reaction zum grössten Theil vollendet. Das Product wurde wie oben behandelt und lieferte in guter Ausbeute den bei 161—162° (corr.), unter 9 mm Druck, ohne Zersetzung siedenden Dimethylbutan-$\alpha\gamma\gamma$-tricarbonsäureester.

0.2519 g Oel: 0.5477 g CO_2, 0.1946 g H_2O.

$C_{15}H_{26}O_6$. Ber. C 59.60, H 8.61.
Gef. » 59.36, » 8.62.

Natriummalonsäureester und Crotonsäureester.

Den Dimethylbutantricarbonsäureester durch eine andere Reihe von Synthesen darzustellen, ist gleichfalls versucht worden; obwohl der Versuch nicht gelang, sind die Resultate nicht ohne Interesse.

Schon Auwers[1]) hat Natriummalonsäureester zu Crotonsäureester addirt, es ist aber das Additionsproduct nicht im reinen Zustande isolirt worden. Zu 5.1 g Natrium, in 55 g absolutem Alkohol gelöst, wurden 35 g Malonsäureester und, nach Abkühlung, 25 g Crotonsäureester gegeben. Das Natriumderivat verschwand in kurzer Zeit, indem die Lösung sich schwach erwärmte und citronengelb wurde. Sie wurde 6 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt, der Alkohol aus der nun orangefarbenen Flüssigkeit im Vacuum bei 100° abdestillirt und der Rückstand wie oben weiter verarbeitet, wobei 40 g neutralen Oeles gewonnen wurden. Durch zweimalige Fractionirung im Vacuum wurden 23 g unter 11 mm Druck bei 164—166° (corr.), siedenden β-Methylpropan-$\alpha\gamma\gamma$-tricarbonsäureäthylesters erhalten, der grösstentheils bei 165—166° (corr.) überging.

0.2175 g Oel: 0.4507 g CO_2, 0.1594 g H_2O.

$C_{13}H_{22}O_6$. Ber. C 56.90, H 8.03.
Gef. » 56.47, » 8.16.

Eine Fraction von 140—160°, wie sie Auwers bei seinem Versuch erhielt, ist nicht beobachtet worden; die innerhalb dieser Grenzen siedenden Antheile waren sehr unbedeutend, dagegen resultirte eine höher siedende Fraction, aus welcher nach dreimaliger Fractionirung 2 g von 204—207° (corr., unter 9 mm Druck) unter geringer Zersetzung siedender Flüssigkeit gewonnen wurden.

0.3062 g Oel: 0.6636 g CO_2, 0.2145 g H_2O.

$C_{19}H_{32}O_8$. Ber. C 58.77, H 8.24.
Gef. » 59.11, » 7.80.

Die geringe Menge und die Thatsache, dass die Flüssigkeit nicht unzersetzt siedete, machten es unmöglich, diese Verbindung im reinen Zustand zu erhalten; es ist aber kaum daran zu zweifeln, dass sie durch Addition des entstandenen Natrium-β-methylpropan-$\alpha\gamma$-tricar-

[1]) Diese Berichte 24, 2888.

bonsäureesters an Crotonsäureester entstanden ist, und eine Verbindung von der Constitution eines β,δ-Dimethylpentan-$\alpha\gamma\gamma\varepsilon$-tetracarbonsäureäthylesters darstellt.

Methylirung des β-Methylpropan-$\alpha\gamma\gamma$-tricarbonsäureäthylesters.

β-Methylpropan-$\alpha\gamma\gamma$-tricarbonsäureester lässt sich vermittelst seines Natriumderivates leicht methyliren; am besten arbeitet man in ätherischer Lösung. Die Einwirkung von Methyljodid auf das leicht lösliche Natriumderivat geht schon in der Kälte vor sich; zur Vollendung der Reaction wurde das Product 5 Stdn. im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt; der Rohr-Inhalt wurde dann wie oben weiter verarbeitet. Beim Fractioniren des neutralen Oels unter 11 mm Druck ging wenig von 153—165° über, der Hauptantheil von 165—169°; nach zweimaliger Umfractionirung wurde eine gute Ausbeute von einer bei 166—167° (corr.) unter 10 mm Druck constant siedenden Flüssigkeit gewonnen.

0.2005 g Oel: 0.4281 g CO_2, 0.1520 g H_2O.

$C_{11}H_{24}O_6$. Ber. C 58.33, H 8.33.
Gef. » 58.23, » 8.44.

Vom theoretischen Standpunkte aus sollte man erwarten, dass durch Einwirkung des Natriums auf β-Methylpropan-$\alpha\gamma\gamma$-tricarbonsäureester zunächst der Wasserstoff des mit den zwei Carboxäthylen verbundenen Methins ersetzt würde, und durch Einwirkung von Methyljodid sollte derselbe β-Methylbutan-$\alpha\gamma\gamma$-tricarbonsäureester gebildet werden wie bei der Addition von Methylmalonsäureester zu Crotonsäureester. Siedepunktsbestimmungen der beiden Verbindungen zeigten indessen, dass Ersterer unter gleichen Umständen etwa 6° höher als letzterer Körper siedet. Ein weiterer Beweis, dass es sich um verschiedene Körper handelt, ergab sich aus dem Verhalten des zuletzt dargestellten Isomeren gegen Natrium. Als dieses in absolutem Aether gelöst und mit dem äquivalenten Gewicht Natriumdraht behandelt wurde, fand allerdings sofort eine Einwirkung unter Wasserstoffentwickelung statt, dieselbe war aber träge; nach etwa einer halben Stunde fand plötzlich eine energische Reaction statt, indem der Aether aufsiedete und das Metall in kurzer Zeit verschwand. Dieses Verhalten steht in starkem Contrast zu der sofortigen lebhaften und später langsamen Einwirkung bei dem isomeren Ester. Die ätherische Lösung des Natriumderivates wurde mit einem Ueberschuss von Methyljodid versetzt, wobei schon in der Kälte eine Einwirkung stattfand, zu deren Vollendung das Rohr einige Stunden auf 100° erhitzt wurde. Nach der Verarbeitung ging fast die Hälfte des entstandenen Productes bei 83—90° unter 10 mm Druck über; unter gewöhnlichem Druck siedete die

Substanz bei 186—200° und beim Fractioniren wurde ein Gemisch von wenig Mono- mit viel Di-Methylmalonsäureestern isolirt. Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass die energische Einwirkung des Natriums von einem theilweisen Abbau des Esters zu Natriummalonsäureester und Crotonsäureester begleitet worden ist. Nebenbei fand wohl auch die Bildung des normalen Natriumderivates statt, da eine höhere Fraction, unter 10 mm Druck bei 162—170° siedend, erhalten wurde, die noch nicht untersucht worden ist[1]).

Methylirung des Propantricarbonsäureesters.

Propan-$\alpha\beta\beta$-tricarbonsäureester, dargestellt durch Behandlung von Aethenyltricarbonsäureester mit Natriumäthylat und Methyljodid, wird in einer absolut ätherischen Lösung von Natrium nur sehr langsam angegriffen, und selbst beim längeren Stehen in der Kälte ist nur wenig vom Metall verschwunden. Bei Anwendung von 1 g Natrium bedurfte es zwölfstündigen Kochens der ätherischen Lösung, bis das Metall verbraucht war. Die ätherische Lösung wurde mit Methyljodid mehrere Stunden auf 100° erhitzt und lieferte eine Flüssigkeit, von der etwa die Hälfte von 272—282° siedete. Da keine Aussicht vorhanden war, ein constant siedendes Oel zu gewinnen, wurde dieser Antheil durch 20-stündiges Kochen mit Salzsäure verseift. Aus dem Product konnte mit Leichtigkeit die in Wasser schwer lösliche, fumaroïde *symm.*-Dimethylbernsteinsäure isolirt werden, welche bei 193—195° schmolz.

0.1391 g Sbst.: 0.2493 g CO_2, 0.0933 g H_2O.

$C_6H_{10}O_4$. Ber. C 49.31, H 6.85.
Gef. » 48.88, » 7.38.

Durch diese Resultate ist die Entstehung eines Natriumderivates aus Propan-$\alpha\beta\beta$-tricarbonsäureester sehr wahrscheinlich gemacht worden; es ist aber hervorzuheben, dass das Verhältniss der entstandenen Dimethylbernsteinsäure zum angewendeten Ester nur gering ist und die Einwirkung des Natriums in der Hitze jedenfalls von complicirterer Natur ist, da etwa die Hälfte des methylirten Productes niedriger als die Muttersubstanz siedete. Der wichtigste Punkt des Versuches ist aber der, dass zwischen der Leichtigkeit der Einführung von Natrium in Propan-$\alpha\beta\beta$-tricarbonsäureester und in β-Methylbutan-$\alpha\gamma\gamma$-tricarbonsäureester ein Unterschied zu Gunsten der letzteren Verbindung existirt, wie dies kaum frappanter gedacht werden könnte.

[1]) Diese Erscheinung wird weiter verfolgt. Ein ähnliches Verhalten wurde beobachtet bei dem Versuche, β-Methylpropan-$\alpha\gamma\gamma$-tricarbonsäureester zu äthyliren, indem Diäthylmalonester neben höher siedenden Producten erhalten wurde. Es handelt sich in diesen Fällen darum, ob nicht das Metall Methin-, sondern Methylen-Wasserstoff zunächst substituirt hat.

Methyl-äthyl-ketotetramethylen-tricarbonsäureäthylester,

$$CO-C<^{C_4H_5}_{COOC_2H_5}$$
$$H.C_2OOC.CH-C<^{CH_3}_{COOC_2H_5}$$

Es ist oben nachgewiesen worden, dass die Addition von Natriumäthylmalonsäureester an Fumarsäureester zu stark sauren Producten in beträchtlichen Mengen führt, deren Untersuchung durch Zersetzlichkeit derselben beim Destilliren erschwert wurde. Da im Allgemeinen die Einführung von Methyl (an die Stelle von Wasserstoff) in einer Verbindung die Beständigkeit in der Hitze erhöht, so wurde das Verhalten von Natriumäthylmalonsäureester gegen Citraconsäureester unter gleichen Bedingungen untersucht.

Die Analogie mit vorhandenen Angaben über das Verhalten von Natriummalonsäureester zu Citraconsäureester liess die Bildung von β-Methylpentan-αβγγ-tetracarbonsäureester erwarten; es ist aber, trotz mehrfacher Abänderung der Bedingungen, nicht gelungen, jenen Körper auf diese Weise darzustellen. Versetzt man eine alkoholische Lösung von Natriumäthylmalonsäureester mit Citraconsäureester im äquivalenten Verhältniss, so findet schwache Erwärmung statt, indem die Lösung eine dunkelrothe Farbe mit schwach grünlicher Fluorescenz annimmt. Nach zwei Tagen wurde die Lösung mit viel Wasser versetzt und das Gemisch mit Aether ausgezogen; die Auszüge wurden zuerst mit verdünntem Alkali, dann mit Wasser extrahirt. Bei einem Versuche mit 36 g Citraconsäureester wog das erhaltene, neutrale Oel nur 9 g, und beim Destilliren im Vacuum zeigte sich, dass dasselbe bis auf 1.5 g aus unverändertem Aethylmalonsäureester und Citraconsäureester bestand. Beim Fractioniren des Rückstandes fand nicht unbedeutende Zersetzung statt, indem eine geringe Menge eines dicklichen Oels bei 260—270°, unter 34 mm Druck, überging. Dieser Siedepunkt liegt entschieden zu hoch für das normale Additionsproduct, und es gelang nicht, aus Rückständen, wobei mehrere hunderte Gramm Citraconsäureester in Anwendung kamen, ein reines Product zu isoliren. Erhitzte man die obige, alkoholische Lösung vor der Verarbeitung längere Zeit auf dem Wasserbade, so wurde kein besseres Resultat erzielt, selbst das Zusammenbringen von Natriumäthylmalonsäureester und Citraconsäureester, in Gegenwart von absolutem Aether, führte weder in der Kälte, noch beim Erwärmen des Gemisches zum Ziel. In diesen Fällen bestand die geringe Menge des erhaltenen neutralen Oels ebenfalls zum grössten Theil aus den unveränderten Estern, und aus der geringen Menge des höher siedenden Products konnte keine fassbare Verbindung gewonnen werden.

Wenn das normale Additionsproduct jedenfalls nicht mehr als spurenweise auftritt, so entstehen Derivate von saurer Natur in guter

Ausbeute. Zur Verarbeitung derselben wurde Kohlendioxyd längere Zeit durch die verdünnte, alkoholische Lösung, welche vorher mit Aether ausgeschüttelt war, geleitet und dann die Lösung sammt der gelblich-röthlichen, öligen Fällung mehrmals mit Aether extrahirt. Bei dem obigen Versuche mit 36 g Citraconsäureester wurden 32.5 g eines Oels erhalten, welches im Vacuum fractionirt wurde. Unter 17 mm Druck ging der erste Tropfen bei 208° über und von 208—210° (corr.) wurden 28 g eines farblosen Oels gewonnen, indem 3 g eines halbflüssigen Products zurückblieben, welches beim weiteren Erhitzen sich stark zersetzte. Beim Fractioniren des Hauptproducts ging, bis auf 1 g, Alles bei 208—209° (16 mm Druck) über, indem am Anfang und gegen Ende der Operation eine geringe Zersetzung bemerkbar war und ein geringer, halbfester Rückstand im Kolben zurückblieb.

0.2654 g Oel: 0.5693 g CO_2, 0.1776 g H_2O. — 0.3407 g Oel: 0.7319 g CO_2, 0.2235 g H_2O.

$C_{16}H_{24}O_7$. Ber. C 58.53, H 7.32.
Gef. » 58.51, 58.57, » 7.45, 7.35.

Das analysirte Oel wurde nochmals fractionirt und ging fast vollständig bei 204—205° (corr.), unter 13 mm Druck, über.

0.1985 g Oel: 0.4258 g CO_2, 0.1316 g H_2O.

Gef. C 58.49, H 7.39.

Der Methyläthylketotetramethylentricarbonsäureester ist etwas löslich in kaltem Wasser, mischbar mit Alkohol und Aether. Von Alkalien und Natriumcarbonatlösung wird er in der Kälte aufgenommen und aus diesen Lösungen durch Kohlendioxyd gefällt. Die Existenz einer Carbonylgruppe in diesem Körper ist durch die Bildung von stickstoffhaltigen Producten bei der Behandlung desselben mit Hydroxylamin, Phenylhydrazinacetat und Semicarbazidacetat bewiesen; dieselben sind aber nicht in ganz reinem Zustande erhalten worden, da sie leicht lösliche, nicht destillirbare Oele bilden, die nicht in festen Zustand überführbar waren.

Eine alkoholische Lösung von Hydroxylamin und die Substanz wurden 6 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt, die Lösung im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur eingedampft und der Rückstand mit Wasser aufgenommen. Die Lösung wurde mit Aether ausgezogen, die Auszüge zweimal mit wenig Wasser extrahirt und nach dem Trocknen und Verjagen des Aethers das dicke, stickstoffhaltige Oel bei 50° im Vacuum getrocknet.

0.2390 g Sbst.: 0.5029 g CO_2, 0.1617 g H_2O.

$C_{16}H_{24}O_6:N.OH$. Ber. C 55.97, H 7.26.
Gef. » 57.38, » 7.53.

Eine Lösung von Phenylhydrazin in Eisessig wurde mit dem Oel versetzt, nach 3 Stdn. in Wasser gegossen und das Gemisch mit Aether ausgezogen. Die Auszüge wurden nach einander mit sehr verdünnter Essigsäure, Wasser, Natriumcarbonatlösung und mehrmals wieder mit Wasser extrahirt; sie hinterliessen ein schweres, bräunliches Oel, welches selbst nach längerem

Verweilen bei niedriger Temperatur nicht fest wurde. Zur Analyse wurde das Oel im Vacuum getrocknet.

0.1105 g Oel: 26.6 ccm N (23°, 766 mm).

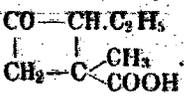
$C_{22}H_{30}O_8N_2$. Ber. N 6.7. Gef. N 7.3.

Semicarbazidchlorhydrat und Kaliumacetat in sehr concentrirter, wässriger Lösung wurden mit dem Ester und dann mit genügend Alkohol bis zur Lösung versetzt. Nach mehrtägigem Stehen wurde die Lösung im Vacuum eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und mit Aether ausgeschüttelt. Die Auszüge wurden mehrmals mit wenig Wasser ausgezogen und lieferten ein halbfestes, gelbliches Oel, das im Vacuum getrocknet wurde.

0.1700 g Sbst.: 15.4 ccm N (22°, 710 mm).

$C_{17}H_{27}O_7N_3$. Ber. N 10.9. Gef. N 10.4.

Methyl-äthyl-ketotetramethylen-carbonsäure,



Während die Ester mehrbasischer Säuren durch verdünnte Salzsäure langsam verseift werden, ist diese Zersetzung mit dem Ester $C_{16}H_{24}O_7$ nach kurzer Zeit vollendet. Erhitzt man die Substanz mit dem zweifachen Volumen eines Gemisches concentrirter Salzsäure und Wasser in einem Kolben mit Luftrohr, so findet sofort eine lebhafte Kohlendioxydentwickelung statt und das Oel ist nach 2—3 Stunden verschwunden. Die Lösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand mit wenig Wasser versetzt, wieder eingedampft und die Operation wiederholt, bis die Salzsäure verjagt war. Das dickliche Oel schied nach einiger Zeit, schneller beim Reiben, Krystalle ab und wurde zuletzt zu einer festen Masse, die von 20—50° schmolz und aus einem Gemische alloisomerer Substanzen bestand. Zur Trennung derselben wurde der Krystallkuchen in wenig kochendem Wasser gelöst und das nach dem Erkalten ausgeschiedene Oel mit einem Glasstab gerieben, wobei es meistens in kurzer Zeit fest wurde. Dieser Niederschlag erweichte etwas bei 68° und schmolz bei 70—72°; nach mehrfachem Umkrystallisiren aus wenig heissem Wasser wurde der Schmelzpunkt auf 72—74° erhöht. Zur Analyse wurde die Substanz im Vacuum bei 50° getrocknet.

0.1578 g Sbst.: 0.3560 g CO_2, 0.1122 g H_2O. — 0.1259 g Sbst.: 0.2840 g CO_2, 0.0892 g H_2O.

$C_8H_{12}O_5$. Ber. C 61.54, H 7.69.

Gef. » 61.52, 61.53, » 7.92, 7.88.

Man erhält die Methyläthylketotetramethylencarbonsäure in gut ausgebildeten Krystallen durch Eindunsten der kalten, gesättigten, wässrigen Lösung im Vacuum, wobei sich die Säure als ziemlich grosse, farblose Rhomben, deren schiefere Winkel abgestumpft sind, absetzt. Dieselben sind in heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser

ziemlich löslich und werden von kaltem Alkohol und Aether leicht aufgenommen. Die Substanz ist eine ziemlich starke Säure, deren Salze fast alle in Wasser leicht löslich sind. Eine mässig concentrirte Lösung des Natriumsalzes gab keine Fällung mit Lösungen von Calcium-, Strontium-, Baryum-, Zink-, Magnesium-, Cadmium-, Kobalt-, Nickel- und Quecksilber-Chlorid. Mit Chlorblei entstand eine geringe weisse Fällung, die im Ueberschuss des Reagenses sich löste, mit Eisenchlorid ein bräunliches Oel, das ebenfalls durch einen Ueberschuss des Fällungsmittels in Lösung ging. Die embasische Natur der Säure ging aus folgender Titrirung hervor:

0.1753 g Säure verbrauchten 11 ccm Natronlauge, die 0.04475 g NaOH enthielten; berechnet 11.05 ccm.

Das Silbersalz erhält man als kleine, weisse Nadeln, die meistens sternförmige Gruppen bilden. Dasselbe ist mässig löslich in kaltem Wasser, kann unverändert aus heissem Wasser umkrystallisirt werden und ist am Licht ziemlich beständig. Es enthält kein Krystallwasser:

0.2383 g Sbst.: 0.1294 g AgCl.

$C_5H_{11}O_3Ag$. Ber. Ag 41.0. Gef. Ag 40.8.

In dieser Säure lässt sich die Gegenwart von Carbonyl durch die gewöhnlichen Reagentien mit Leichtigkeit nachweisen. Versetzt man eine Lösung derselben mit wässrigem Phenylhydrazinacetat, so entsteht nach wenigen Augenblicken das schwerlösliche krystallinische Hydrazon. Analysirt wurde nur das Semicarbazon, welches aus der wässrigen Lösung der Substanz und Semicarbazidacetat fast sofort als kleine, weisse, sphärische Gruppen, aus welchen mikroskopische Nadeln hervorragen, sich ausscheidet. Dasselbe ist schwer löslich in kaltem, bedeutend löslicher in heissem Wasser; nach zweimaliger Umkrystallisation schmolz es unter Zersetzung bei 193—194°. Durch langsame Krystallisation aus Wasser bildeten sich runde Gruppen von prismatischen Nadeln.

0.1612 g Sbst.: 0.3010 g CO_2, 0.1051 g H_2O.

$C_6H_{15}O_3N_3$. Ber. C 50.70, H 7.00.
Gef. » 50.92, » 7.20.

Allo-Methyl-äthyl-ketotetramethylen-carbonsäure.

Die wässrigen Mutterlaugen der Säure $C_8H_{12}O_3$ enthalten neben diesem Körper eine isomere Substanz, die sich von ersterem nur schwierig trennen lässt. Die Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft und das erhaltene Oel auf 0° abgekühlt, indem von Zeit zu Zeit die Seiten des Gefässes mit einem Glasstab gerieben wurden. Der halbfeste Niederschlag wurde bei vermindertem Druck durch einen mit Eis abgekühlten Trichter abfiltrirt und das

Filtrat in eine Kältemischung gestellt, wobei es zum grössten Theil erstarrte. Wieder auf den durch Eis abgekühlten Trichter gebracht und abgesaugt, verflüssigte es sich zum grösseren Theil, indem wenig von der höher schmelzenden Substanz zurückblieb, und durch Wiederholung der Operation gelang es nur noch, eine Spur derselben auszuscheiden. Das ölige Filtrat wurde in Wasser gelöst, mit Thierkohle behandelt und die farblose Lösung im Vacuum eingedampft, wobei sich die Substanz als ein beim Stehen erstarrendes Oel ausschied. Nach längerem Trocknen im Vacuum schmolz die krystallinische Verbindung bei 37—39°, fing jedoch schon einige Grade unter dieser Temperatur an zusammenzusintern. Durch Auflösen in Wasser und Einengen im Vacuum schied sich die Substanz nur als Oel ab, während durch gleiche Behandlung aus dem zwischen 3—6° schmelzenden Gemische, wie es durch Abkühlen erhalten worden war, sich stets der bei 72° schmelzende Körper zum Theil zunächst ausschied. Umkrystallisiren erhöhte nicht den Schmelzpunkt. Der Körper ist ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, mischbar mit Alkohol und Aether und eine ausgesprochene Säure. In dem Verhalten ihres Natriumsalzes gegen anorganische Metallsalze ist die Säure von dem oben beschriebenen Salz der Isomeren nicht zu unterscheiden.

Für die Analyse wurde sie im Vacuum getrocknet.

0.1824 g Sbst.: 0.4105 g CO_2, 0.1287 g H_2O.

$C_5H_{12}O_3$. Ber. C 61.54, H 7.69.
Gef. » 61.37, » 7.85.

In wässriger Lösung mit Semicarbazidacetat zusammen gebracht, lässt die Säure sofort das Semicarbazon entstehen, welches zum grössten Theil kleine, weisse, runde Gruppen, aus welchen mikroskopische Nadeln hervorragen, mitunter auch grössere Gruppen von gut ausgebildeten, abgestumpften Prismen darstellt. Der Schmelzpunkt liegt bei 191—192°, doch sintern die Krystalle schon etwas unter dieser Temperatur zusammen.

0.1561 g Sbst.: 29 ccm N (27°, 758 mm).

$C_6H_{15}O_3N_3$. Ber. N 19.7. Gef. N 20.4.

Die bei 39° schmelzende Ketosäure kann man unter gewöhnlichem Drucke nicht ohne geringe Zersetzung destilliren; dagegen geht sie unter 15 mm Druck von 180—182° als farbloses, unzersetzt siedendes Oel über, das aber beim Stehen fest wird und von 35—53° schmilzt. Beim Auflösen der destillirten Substanz in Wasser, Einengen im Vacuum und Wiederholung der Operation mit dem sich ausscheidenden festen Theile kann man die bei 72° schmelzende Verbindung in beträchtlichen Mengen gewinnen; es hat sich daher beim Destilliren die niedrig schmelzende Verbindung zum Theil in die höher schmelzende, allojsomere Säure verwandelt.

Dimethyl-ketotetramethylen-tricarbonsäureäthylester,

$$\begin{array}{l} CO-C<^{CH_3}_{COOC_2H_5} \\ | \quad | \\ H_5C_2OOC.CH-C<^{CH_3}_{COOC_2H_5} \end{array}$$

Das Verhalten des Natriummethylmalonsäureesters gegen Citraconsäureester in alkoholischer Lösung war dem beschriebenen Versuche mit Aethylmalonsäureester analog, indem die Lösung sich erwärmte und röthlich wurde. Nach eintägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde das Product, wie oben bei dem homologen Ester beschrieben ist, weiter behandelt und das durch Kohlendioxyd als Hauptproduct entstehende Oel im Vacuum fractionirt. Es gelang leicht, den farblosen, bei 207 — 208° (corr.) unter 20 mm Druck siedenden Dimethylketotetramethylentricarbonsäureäthylester zu isoliren.

0.2773 g Sbst.: 0.5830 CO_2, 0.1800 g H_2O.

$C_{15}H_{22}O_7$. Ber. C 57.32, H 7.00.
Gef. » 57.33, » 7.22.

Dimethyl-ketotetramethylen-carbonsäure, $\begin{array}{l} CO-CH.CH_3 \\ | \quad | \\ CH_2-C<^{CH_3}_{COOH} \end{array}$.

Wie der homologe Ester wird auch diese Verbindung beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure leicht verseift, indem nach 2 Stdn. die Zersetzung vollendet ist. Arbeitete man wie oben weiter, so erhielt man ein dickes Oel, das im Eisschrank zum Theil krystallinisch erstarrte. Nach dem Absaugen und Trocknen auf einer porösen Platte schmolz der Körper von 25—54°. Offenbar hat sich in diesem Fall auch ein Gemisch alloisomerer Verbindungen gebildet. Von einer Trennung derselben wurde abgesehen und das Product im Vacuum destillirt, wobei die ganze Menge bei 187° (corr.), unter 25 mm Druck, überging. Beim Stehen erstarrte das Oel zum grössten Theil, und nach dem Absaugen des Productes auf einem Porzellanteller schmolz dasselbe bei 50—53°; zweimalige Krystallisation aus sehr wenig Wasser erhöhte den Schmelzpunkt auf 56—59°, obwohl schon bei 52° ein geringes Zusammenfallen beobachtet wurde. Die Substanz bildet dicke, weisse Prismen mit Domen; sie ist in Wasser leicht löslich und eine ziemlich starke Säure.

0.1471 g Sbst.: 0.3162 g CO_2, 0.0989 g H_2O.

$C_7H_{10}O_3$. Ber. C 59.15, H 7.00.
Gef. » 58.62, » 7.48.

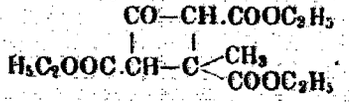
Mit einer wässrigen Semicarbazidacetatlösung behandelt, liefert sie nach kurzer Zeit eine weisse Fällung, die aus runden Gruppen besteht. Durch Krystallisation aus heissem Wasser erhält man kleine, flache Prismen mit schräg abgestumpften Enden, die nach abermaliger Umkrystallisation bei 195—196° constant schmelzen; dieselben fangen

aber schon bei 180° an, etwas zusammenzusintern. Das Semicarbazon ist wenig löslich in kaltem, bedeutend löslicher in heissem Wasser.

0.1571 g Sbst.: 29.7 ccm N (26°, 762.5 mm).

$C_9H_{13}O_3N_3$. Ber. N 21.1. Gef. N 21.1.

Methyl-ketotetramethylentricarbonsäuretriäthylester,



Das Verhalten von Natriummalonsäureester gegen Citraconsäureester wurde von Schultheß und mir[1]) durch Stehenlassen des festen Natriumderivates mit dem Ester in Gegenwart von absolutem Aether untersucht und die Bildung des normalen Additionsproductes nachgewiesen. Es wurde jetzt, in Abänderung der früher angegebenen Methode[2]), die Operation in alkoholischer Lösung vorgenommen, da hierdurch die Entstehung von Nebenproducten, die besonders bei Anwendung der ungesättigten, zweibasischen Ester sehr reichlich auftreten können, zum grössten Theil vermieden wird. Auwers, Köbner und v. Meyenburg[3]) haben den Versuch in alkoholischer Lösung ausgeführt; nach mehrstündigem Digeriren und Ansäuern vor der Extraction mit Aether gewannen sie ein durch Salzsäure leicht verseifbares Oel. Nach den vorliegenden Erfahrungen konnte ein solches Verfahren nicht zu einem einheitlichen Körper führen, und es wird unten nachgewiesen werden, dass diese Chemiker in der That mit einem Gemisch gearbeitet haben, das kaum mehr als einige Procente des normalen Additionsproductes enthielt.

Dieselbe Reaction wurde auch von Ruhemann und Cunnington[4]) nach einem modificirten Verfahren untersucht, indem ein Gemisch der Ester mit verhältnissmässig wenig Natriumäthylat auf dem Wasserbade erwärmt wurde. Da diese Chemiker ebenfalls vor der Aetherextraction angesäuert haben, so arbeiteten auch sie mit einem Gemisch, obwohl die Nebenproducte nach diesem Verfahren mehr zurücktreten.

Zu 3.7 g Natrium in 45 g absolutem Alkohol wurden 26 g Malonsäure- und dann 30 g Citraconsäure-Ester gegeben. Nachdem der Natriummalonsäureester zum grössten Theil in Lösung übergegangen war, trat Erwärmung ein, und nach 20 Minuten stieg die Temperatur von 25° auf 58°, um dann rasch wieder zu fallen. Die Lösung färbte sich zunächst gelb, dann orange und wurde nun 4 Stunden auf

[1]) Journ. für prakt. Chem. [2] 45, 55.

[2]) Michael, daselbst [2] 35, 449.

[3]) Diese Berichte 24, 2894. [4]) Journ. Chem. Soc. 73, 1011.

dem Wasserbade erhitzt, worauf sie rothgelb wurde. Dann wurde das Product in viel Wasser gegossen, das Gemisch mehrmals mit Aether ausgezogen, die wässrige Lösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und abermals extrahirt. Der letzte Auszug lieferte 35 g eines schwach gelblichen Oeles; beim Versuch, eine Probe desselben im Vacuum zu destilliren, fand so starke Zersetzung statt, dass der Rest in Alkali gelöst und Kohlensäure bis zur vollständigen Fällung hindurchgeleitet wurde. Beim Fractioniren des schwach gelblichen Oeles fand wieder Zersetzung statt, aber in weit geringerem Verhältniss wie vorher, und es gelang leicht, eine farblose Flüssigkeit, die bei 217—219° (corr.) unter 20 mm Druck siedete, zu isoliren.

0.1600 g Oel: 0.3288 g CO_2, 0.0993 g H_2O. — 0.2021 g Oel: 0.4130 g CO_2, 0.1230 g H_2O.

$C_{14}H_{20}O_5$. Ber. C 56.00, H 6.67.
Gef. » 56.04, 55.85, » 6.89, 6.73.

Die analysirte Probe des Methylketotetramethylentricarbonsäureesters ging bei abermaliger Destillation zum grössten Theile bei 213—214° (corr.) unter 17 mm Druck über und hinterliess nur einen geringen Rückstand.

0.2016 g Oel: 0.4187 g CO_2, 0.1245 g H_2O.
Gef. C 56.82, H 6.77.

Methyl-ketotetramethylen-carbonsäure, $\begin{matrix} CO-CH_2 \\ CH_2-C<^{CH_3}_{COOH} \end{matrix}$.

Es hat sich also aus Natriummalonsäureester, gerade wie aus dem homologen Aethylderivat, und Citraconsäureester nicht das normale Additionsproduct, sondern ein Ketotetramethylenderivat gebildet, und durch Zersetzung desselben mit Salzsäure war die Entstehung einer Ketonsäure zu erwarten. Diese Reaction ist schon nach einstündigem Erhitzen vollendet; anstatt aber die Salzsäure auf dem Wasserbade zu verjagen, war es in diesem Falle vortheilhafter, die Operation im Vacuum bei etwa 50° vorzunehmen, da sonst ein stark gefärbtes Product erhalten wird. Beim Stehen scheiden sich grosse, dem Salmiak ähnliche, Krystallgruppen ab, die von 58—62° schmelzen, und nach zweimaliger Umkrystallisation aus sehr wenig Wasser constant bei 62—64° flüssig werden, obwohl sie schon einige Grade niedriger zusammensintern. Die Bildung einer alloisomeren Substanz wurde in diesem Fall nicht beobachtet[1]). Die Methylketotetramethylencarbonsäure ist eine starke Säure, die im kalten Wasser sehr löslich ist.

0.1542 g Sbst.: 0.3192 g CO_2, 0.0905 g H_2O.
$C_6H_8O_3$. Ber. C 56.25, H 6.25.
Gef. » 56.45, » 6.53.

[1]) Dieses Ergebniss stimmt offenbar mit der Theorie überein.

In wässriger Lösung bildete sich mit Semicarbazidacetat nach einigen Augenblicken ein reichlicher Niederschlag, welcher aus kleinen schiffförmigen Krystallen bestand und bei 192—193° constant schmolz. Das Semicarbazon ist in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser weit mehr löslich.

0.1660 g Sbst.: 34.6 ccm N (28°, 765 mm).

$C_7H_{14}O_3N_3$. Ber. N 22.7. Gef. N 23.1.

β-Methylpropan-*αβγγ*-tetracarbonsäuretetraäthylester.

Die vor dem Ansäuern erhaltenen, ersten, ätherischen Auszüge von obigem Versuche mit 26 g Malonsäure- und 30 g Citraconsäure-Ester lieferten 9.8 g eines Oels, welches im Vacuum fractionirt wurde, und von welchem der unter 33 mm Druck zwischen 212—245° siedende Antheil 4 g wog. Beim Umfractioniren wurden 2 g zwischen 211—217°, unter 22 mm Druck, siedendes Oel gewonnen, welches unzweifelhaft zum grössten Theil aus dem normalen Additionsproduct bestand. Eine grössere Ausbeute an diesem neutralen Ester wurde durch viertägiges Stehenlassen von alkoholischem Natriummalonsäure- und Citraconsäure-Ester bei gewöhnlicher Temperatur gewonnen. Aus 20 g Malonsäureester wurden 6 g Oel von 219—220° (corr.), unter 20 mm Druck, und 2 g von 218—223° siedend erhalten; es ist aber hervorzuheben, dass dieser Siedepunkt höher liegt als der des Productes, welches aus festem Natriummalonsäureester erhalten wird. Unter diesen Bedingungen ist aber die Bildung des Ketoderivates bedeutend ungünstiger, während verhältnissmässig mehr von der nicht durch Kohlensäure, wohl aber durch Mineralsäuren fällbaren, schweren Flüssigkeit sich bildet. Die letztere Verbindung ist bis jetzt nur wenig untersucht worden. Beim Versuch, dieselbe im Vacuum zu fractioniren, fand so bedeutende Zersetzung statt, dass eine reine Verbindung nicht isolirt werden konnte. Erhitzen mit verdünnter Salzsäure führt sofort zu reichlicher Kohlensäureentwickelung; es scheint daher, als ob die Flüssigkeit Verseifungsproducte enthielte.

Zur Darstellung des normalen Additionsproductes von Natriummalonsäure- zu Citraconsäure-Ester eignet sich am besten die früher angegebene Methode[1]). Man lässt das Gemisch 2—3 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen und erhält eine im reflectirten Licht grünliche und im durchfallenden Licht röthliche, klare Lösung, die mit Wasser mehrmals ausgeschüttelt wird. Beim Fractioniren der ätherischen Lösung wird ungefähr das gleiche Gewicht des angewandten Citraconsäure-Esters an farblosen, bei 199—199.5° (corr.), unter 11 mm Druck, siedendem *β*-Methylpropan-*αβγγ*-tetracarbonsäureester gewonnen. Eine Probe dieses Esters wurde durch Kochen mit ver-

[1]) Journ. für prakt. Chem. [2], 45, 57.

dünnter Salzsäure verseift. Diese Operation geht nicht schnell, wie Auwers bei seinem nur wenig Ester enthaltenden Product angiebt, sondern sehr langsam. Das erhaltene Oel erstarrte zum grösseren Theil nach wochenlangem Stehen zu kleinen schiffförmigen Krystallen, die nach dem Trocknen auf einer porösen Platte bei 163—167° schmolzen. Durch einmalige Krystallisation aus wenig Wasser wurde diese β-Methyltricarballylsäure in Form grosser, weisser, meistens rundlicher Krystallgruppen erhalten, die bei 168—173° schmolzen, obwohl sie schon bei 165° etwas zusammenfielen. Es lag nicht genügend Material vor, um eine reine Verbindung darzustellen; es ist aber sicher, dass der Schmelzpunkt nicht unbedeutend höher als 164° ist, wie Auwers für seine Säure anführt.

β-Methyl-Pentan-αβγγ-tetracarbonsäuretetraäthylester.

Oben ist bewiesen worden, dass der β-Methylpentan-αβγγ-tetracarbonsäureester, durch Addition von Natriumäthylmalonsäureester an Citraconsäureester sich nicht darstellen lässt; man kann den Körper durch Einwirkung von Aethyljodid auf eine absolut ätherische Lösung von Natrium-β-Methylpropan-αβγγ-tetracarbonsäureester leicht gewinnen. Nach vierstündigem Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 160° wurde das Product in Wasser gegossen, mit Aether ausgezogen und die Auszüge fractionirt. Der Hauptantheil ging bei 205—207° unter 13 mm Druck über und — abermals fractionirt — als ein farbloses, ohne Zersetzung bei 199—200° (corr.), unter 10 mm Druck, siedendes Oel.

0.1849 g Oel: 0.3892 g CO_2, 0.1354 g H_2O.

$C_{18}H_{30}O_8$. Ber. C 57.75, H 8.02.
Gef. » 57.66, » 8.20.

Der Ester wurde langsam, unter Kohlendioxydentwickelung von Salzsäure zersetzt, aber das erhaltene Oel erstarrte selbst nicht nach längerem Stehen. Im Besitz dieser Verbindung konnte die naheliegende Frage experimentell untersucht werden, ob dieselbe, in Gestalt ihres Natriumderivates, als erstes Product bei der Addition von Natriumäthylmalonsäure- zu Citraconsäure-Ester entsteht, und dann einer Alkoholcondensation unterliegt.

Beim Zufügen des Esters zu einer Lösung des Aequivalentgewichtes Natrium in absolutem Alkohol wird die Lösung sofort grünlich. Nach drei Tagen, bei gewöhnlicher Temperatur, wurde die Lösung im Vacuum eingetrocknet, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und die wässrige alkalische Lösung, nach mehrmaligem Ausziehen mit Aether, mit Kohlendioxyd gefällt. Beim Fractioniren des gefällten Oeles ging ein farbloses Oel bei 216—219°, unter 25 mm Druck, über; es wurde aber von der Reindarstellung desselben abgesehen und das Destillat direct mit verdünnter, kochender Salzsäure verseift. Man er-

hielt ein Gemisch von zwei Substanzen, aus welchem durch Abpressen und Umkrystallisiren aus Wasser die früher beschriebene, bei 72° schmelzende Verbindung isolirt wurde. Durch Behandlung derselben mit Semicarbazidacetat entstand ferner das bei 193—194° schmelzende Semicarbazon der Methyläthylketotetramethylencarbonsäure, welches analysirt wurde.

0.1664 g Sbst.: 33.6 ccm N (28°, 758 mm).

$C_9H_{15}O_3N_3$. Ber. N 22.4. Gef. N 22.1.

Auf ähnliche Weise wurde bewiesen, dass aus β-Methylpropan-$\alpha\beta\gamma\gamma$-tetracarbonsäureester und alkoholischem Natriumäthylat das Ketocondensationsproduct $C_{14}H_{20}O_7$ gebildet wird; es kann somit kein Zweifel bestehen, dass die erste Einwirkung der angewandten Natriumderivate auf Citraconsäureester durch die Entstehung der normalen Additionsproducte charakterisirt ist.

Natriummalonsäureester und Fumarsäureester.

Eine Versuchsreihe, die Eintrittsstelle des Natriums beim Einführen desselben in Pentan-$\alpha\beta\gamma\gamma$-tetracarbonsäureester zu ermitteln, durch Einwirkung von Methyljodid und Nachweis der chemischen Verschiedenheit des entstehenden Productes von der Verbindung aus Natrium-β-methylpropan-$\alpha\beta\gamma\gamma$-tetracarbonsäureester und Aethyljodid misslang, da man das Verseifungsproduct des letzteren Esters nicht als festen Körper gewinnen konnte; es gelangen aber die Versuche mit den entsprechenden Methylderivaten.

Zu einer Lösung von 3.8 g Natrium in 45 g absolutem Alkohol wurden 28.7 g Methylmalonsäureester gegeben, wobei nur sehr geringe Erwärmung bemerkbar war. Beim Zusatz von 28.7 g Fumarsäureester stieg die Temperatur rasch von 23° auf 63° — eine grössere Temperaturerhöhung als bei dem entsprechenden und vergleichbaren Versuche mit Aethylmalonester, wie dies theoretisch auch zu erwarten war. Die Lösung nahm eine tief kirschrothe Farbe mit einer schwachen röthlich-grünen Fluorescenz an; dreistündiges Erhitzen auf dem Wasserbade vermehrte etwas die rothe Farbe, nicht aber die grünliche Fluorescenz. Die letztere Erscheinung steht in keiner Beziehung zu der Bildung des normalen Additionsproductes, wie dies Auwers bei diesem und analogen Versuchen angenommen hat. Nach zweimaliger Fractionirung (unter 20 mm Druck) des 44 g wiegenden neutralen Theiles wurden 9 g zwischen 203—206° und 30 g von 206—207.5° siedenden, farblosen Butan-$\alpha\beta\gamma\gamma$-tetracarbonsäureesters ge-

[1]) Dieser Versuch wurde schon von Auwers (diese Berichte 24, 2891) angestellt; derselbe wird aber hier beschrieben, da dieser Chemiker bei allen seinen Versuchen die sauren und neutralen Theile zusammen fractionirte und daher nur unreine Producte untersuchte.

wonnen. Letztere Fraction siedete unter gleichem Druck grösstentheils bei 206.5 – 207° (corr.).

0.1921 g Sbst.: 0.3896 g CO_2, 0.1324 g H_2O.

$C_9H_{16}O_3$. Ber. C 55.49, H 7.51.
Gef. » 55.31, » 7.66.

Das Verhältniss vom sauren zum neutralen Theile wird bedeutend grösser, wenn man Aethyl- anstatt Methyl-Malonsäureester bei diesen Additionen anwendet. Im ersten Fall wurden etwa 60, im letzten nur 25 pCt. des angewandten, substituirten Malonsäureesters erhalten. Ein Versuch, durch Destillation des sauren Antheils im Vacuum, vor der Trennung mittels Kohlendioxyds, eine einheitliche Verbindung daraus zu isoliren, führte zu keinem Resultate.

β-Methyltricarballylsäure.

Nach Auwers[1]) führt die Verseifung dieses Butan-$\alpha\beta\gamma\gamma$-tetracarbonsäureesters zu einem Gemisch von zwei stereomeren α-Methyltricarballylsäuren, von welchen die eine bei 180° und die andere, leichter lösliche, bei 134° schmilzt. Der Ester wird verhältnissmässig leicht durch ein Gemisch gleicher Theile Salzsäure[2]) und Wasser verseift, denn die Operation war schon nach 8—10 Stunden vollendet; man dampfte die Lösung auf dem Wasserbade ein, nahm den Rückstand mit wenig Wasser auf und wiederholte den Vorgang, bis der Rückstand erstarrte. Aus dem bei 206–207.5° siedenden Theil schmolz das abgesaugte, mit wenig Wasser gewaschene Rohproduct bei 142—146° (erweichte schon bei 130°), und nach dreimaliger Krystallisation aus wenig Wasser wurde eine Säure erhalten, die bei 143—146° (Erweichung bei 138°) schmolz. Durch weitere Krystallisation änderte sich der Schmelzpunkt nicht mehr. Aus den verschiedenen Mutterlaugen gelang es auch nicht, ein anderes Product zu isoliren. Das Filtrat vom ersten Niederschlag erstarrte beim starken Einengen fast vollständig, und nach dem Absaugen schmolz das Product bei 138—140° (Erweichung bei 133°); zweimalige Krystallisation erhöhte der Schmelzpunkt auf 143—146°. Die letzte Mutterlauge gab eine von 128—130° (Erweichung bei 124°) schmelzende Substanz, die Menge derselben war aber zu gering, als dass man dieselbe hätte weiter verarbeiten können.

Die 8 g wiegende, von 203—206° siedende Fraction bestand, nach einer neuen Fractionirung, mehr als zur Hälfte aus über 206° (20 mm Druck) siedendem Oel. Nach der Verseifung konnte keine andere Säure, als die bei 143—146° schmelzende, daraus gewonnen

[1]) Diese Berichte 24, 2890.

[2]) Bei den Verseifungsversuchen wurde eine reine Säure von 1.165 angewandt.

werden. Es blieb noch die Fraction von 140—203°; da dieselbe nur 0.5 g wog, wurde sie nicht verarbeitet. Es konnte daher aus dem neutralen Theil des Additionsproductes nach der Verseifung desselben nur eine Methyltricarballylsäure isolirt werden, die aber keinen scharfen Schmelzpunkt zeigte; es soll aber hiermit nur behauptet werden, dass durch Verseifung des reinen Butantetracarbonsäureesters keine andere Säure auf diese Weise gewonnen werden konnte. Die bei 143—146° schmelzende Säure wurde analysirt:

0.203 g Sbst.: 0.3271 g CO_2, 0.0965 g H_2O.

$C_7H_{10}O_6$. Ber. C 44.21, H 5.26.
Gef. » 43.94, » 5.29.

Diese β-Methyltricarballylsäure bildet weisse Prismen, die in kaltem Wasser ziemlich löslich sind. Eine Titrirung mit Aetznatron (1 ccm: 0.004068 g NaOH) zeigte, dass dieselbe dreibasisch ist:

0.1232 g Säure verbrauchten 18.8 ccm; berechnet 19.1 ccm.

α-Methylbutan-αβγγ-tetracarbonsäure-tetraäthylester.

Natriumdraht wirkte leicht auf eine ätherische Lösung des obigen Butantetracarbonsäureesters ein, sodass die Lösung zum Kochen kam; da die Reaction gegen Ende der Einwirkung nachliess, bedurfte es jedoch zweier Stunden zur vollständigen Lösung des Metalls. Die Lösung wurde mit einem Ueberschuss von Methyljodid 6 Stunden auf 100° erhitzt und lieferte, nach zweimaliger Fractionirung im Vacuum, eine von 198—199°, unter 13 mm Druck, constant siedende Flüssigkeit.

0.2129 g Oel: 0.4390 g CO_2, 0.1495 g H_2O.

$C_{17}H_{28}O_8$. Ber. C 56.66, H 7.77.
Gef. » 56.23, » 7.81.

Auch auf eine ätherische Lösung dieses Esters wirkt Natrium ein, allerdings langsamer als auf die Muttersubstanz, unter Bildung eines löslichen Natriumderivates.

β-Methylbutan-αβγγ-tetracarbonsäure-tetraäthylester.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde das Natriumderivat des β-Methylpropan-αβγγ-tetracarbonsäureesters in ätherischer Lösung mit Methyljodid auf 100° erhitzt. Durch Fractionirung des Productes wurde der Ester als eine farblose, unter 13 mm Druck bei 202—203° (corr.) unzersetzt siedende Flüssigkeit erhalten.

0.2788 g Oel: 0.5778 g CO_2, 0.1945 g H_2O.

$C_{17}H_{28}O_8$. Ber. C 56.66, H 7.77.
Gef. » 56.53, » 7.76.

Auch dieser Ester wird von Natrium unter Bildung eines Natriumderivats angegriffen, obwohl die Reaction ziemlich träge ist. Beim Vergleich dieser, auf verschiedene Weise erhaltenen Ester zeigt es sich, dass dieselben nicht identisch sind, indem der Siedepunkt des

Letzteren, unter gleichen Bedingungen, um vier Grade höher als der des ersten Esters liegt. Zu demselben Schluss führte das Studium der Verseifungsproducte, obwohl die Eigenschaften der entstehenden Säuren einander sehr nahe liegen.

α-Methylbutan-αβγ-Tricarbonsäure.

Reiner α-Methylbutan-αβγγ-tetracarbonsäureester bedurfte dreissigstündigen Kochens mit verdünnter Salzsäure zur vollständigen Verseifung, und der Rückstand erstarrte, nach dem völligen Verjagen der Salzsäure auf dem Wasserbade, zu einem Krystallkuchen. Derselbe schmolz von 125—140° (erweichte schon bei 100°); einmalige Krystallisation desselben aus wenig Wasser erhöhte den Schmelzpunkt auf 152—157°, obwohl einige Krystalle nicht unter 180° schmolzen; erst nach sechsmaligem Umkrystallisiren erhielt man eine Säure, die bei 160° schon etwas erweichte und von 190—193° schmolz, aber durch weitere Behandlung keine Aenderung erlitt. Diese α-Methylbutan-αβγ-tricarbonsäure krystallisirt in kleinen, flachen, vierseitigen Prismen; sie enthielt wahrscheinlich noch etwas von dem gleichzeitig gebildeten, in Wasser bedeutend löslicheren Stereomeren.

0.1765 g Säure: 0.3015 g CO_2, 0.0998 g H_2O.

$C_8H_{12}O_6$. Ber. C 47.05, H 5.88.
Gef. » 47.07, » 6.28.

Eine Lösung des Natriumsalzes (25-proc.) gab keine Fällung mit Quecksilber-, Kobalt-, Nickel-Chlorid, Kupfer-, Zink- und Magnesium-Sulfat, mit wässrigen Lösungen (25-proc.) von Strontium- oder Baryum-Chlorid entstand in der Kälte ebenfalls kein Niederschlag; beim Anwärmen der Lösung setzten sich Krystallkörner ab, die sich bei der Reaction mit Strontium, nicht aber mit Baryum, beim Abkühlen wieder lösten. Mit Chlorcalcium (25-proc.) entsteht ein weisser Niederschlag, der sich in der Wärme bedeutend vermehrt und beim Stehen zum Theil aufgelöst wird. Bleinitrat giebt eine wenig lösliche, aus kleinen, flachen Prismen mit krummen Enden bestehende Fällung.

β-Methylbutan-αβγ-Tricarbonsäure.

β-Methylbutan-αβγγ-tetracarbonsäureester wird ebenfalls von heisser Salzsäure schwer verseift. Das Gemisch der Säuren erweichte bei 150°, schmolz zum Theil bei 155—157° und der Rest bei 175—177°. Einmalige Krystallisation aus wenig Wasser erhöhte den Schmelzpunkt auf 176—182° und Wiederholung der Operation auf 194—196°; schliesslich wurde der Schmelzpunkt bis auf 196—198° (Erweichung 170°) gebracht.

0.2042 g Sbst.: 0.3531 g CO_2, 0.1125 g H_2O.

$C_8H_{12}O_6$. Ber. C 47.05, H 5.88.
Gef. » 47.16, » 6.13.

Die am schwersten lösliche der gebildeten $\alpha\beta$-Dimethylpropan-$\alpha\beta\gamma$-tricarbonsäuren bildet kleine, flache, rectanguläre Prismen, deren Ecken an der einen Seite abgestumpft sind. Eine 25 proc. Lösung des Natriumsalzes verhält sich fast genau wie oben bei der isomeren Säure beschrieben worden ist, nur das Calciumsalz ist etwas schwerer löslich, und das Bleisalz trat meistens in schiffförmigen Krystallen auf[1]).

Natrium und Zimmtsäureester.

Um die Annahme Claisen's zu prüfen, dass bei der Einwirkung von Natrium auf Benzaldehyd und Essigester zunächst das Natriumderivat des Phenylmilchsäureesters sich bildet, und dass die Entstehung des Zimmtsäureesters auf eine Zersetzung des freigemachten Esters in letzteren Körper und Wasser bei der Destillation desselben beruht, wurde Claisen's treffliche Synthese wiederholt. Obwohl die Destillation einer Probe des erhaltenen Productes die Nichtbildung von Wasser bei dieser Operation genügend zeigte, wurde der Rest des Rohproductes in zwei Theile getheilt, und die eine Hälfte, nach Fractionirung derselben unter 10 mm Druck, mit alkoholischem Natron in der Kälte verseift. Da bei der Untersuchung des Verseifungsproductes des Oeles nur Zimmtsäure erhalten wurde, wurde die andere Hälfte, die bei der Verarbeitung nicht über 40° erwärmt wurde, direct in der Kälte verseift, wobei nicht Phenylmilchsäure, sondern auch nur Zimmtsäure gewonnen wurde. Es kann daher die obige Annahme wohl nicht richtig sein.

Es fragte sich nun, ob diese Synthese nicht durch die Fähigkeit des Zimmtsäureesters, ein Natriumderivat zu bilden, bedingt sei, und es wurde deshalb das Verhalten von Natrium gegen diesen Ester untersucht. Zu einer Lösung von 40 g Zimmtsäureester in 80 g absolutem Aether, in Eiswasser abgekühlt, wurden 4.2 g Natriumdraht gegeben. Nach kurzer Zeit war das Metall mit einer goldgelben Substanz überdeckt, welche sich in dem Aether mit gelber Farbe auflöste. Das Natrium verschwindet nur langsam; die Einwirkung wird begünstigt, wenn man das Metall von Zeit zu Zeit von einer braunen natriumhaltigen Kruste befreit. Während der Einwirkung fand keine Wasserstoffentwickelung statt. Nach einigen Tagen war das Natrium verbraucht; die Lösung wurde sammt dem braunen, amorphen Niederschlag in Wasser gegossen, das Gemisch mit Aether gut extrahirt und die Auszüge mit Natriumcarbonatlösung, dann mehrmals mit Wasser ausgezogen. Es wurde versucht, das Product im Vacuum zu fractioniren, wobei zuerst unveränderter Zimmtsäureester, dann von 205—210° (15—17 mm Druck) ein dickes gelbes Oel unter Zersetzung überging; wegen der Schwierig-

[1]) Die Salze dieser Säuren sollen genauer untersucht werden.

keit, eine reine Substanz zu gewinnen, wurde der Versuch vor der Hand nicht weiter geführt, aber der Verlauf dieser Reaction wurde durch das Studium desselben unter Anwendung eines ungesättigten Fettsäureesters höchst wahrscheinlich als auf Bildung eines zweifach polymerisirten Zimmtsäureesters beruhend charakterisirt.

Natrium und Crotonsäureester [1]).

Zur Darstellung des Crotonsäureesters wurden 50 g Säure, 100 g absoluter Alkohol und 5 g Schwefelsäure 5 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und das kalte Product in etwa 1 L Wasser gegossen. Nach tüchtigem Durchschütteln wurde vom abgeschiedenen Oel getrennt und dasselbe viermal mit wenig Wasser gut ausgeschüttelt, wodurch es von Alkohol befreit wurde. Die wässrigen Auszüge, sammt dem Waschwasser, wurden so lange abdestillirt als bei der Verdünnung einer Probe des Destillates sich kein Crotonsäureester ausschied; es wurde nun das Destillat mit genügendem Wasser versetzt und wie oben verarbeitet. Man erhält 55 g Ester, welcher unter 771 mm Druck bei 139° (corr.) siedet. Eine Lösung von 40 g Ester in 60 g absolutem Aether wurde mit Eiswasser abgekühlt und 4 g Natriumdraht hinzugefügt. Einwirkung fand bald statt, indem die Lösung citronengelb, dann braun wurde und sich ein brauner, amorpher Niederschlag allmählich ausschied. Es fand nur geringe Gasentwickelung statt, und nach 3-tägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur war das Metall verbraucht. Das Gemisch wurde auf Eis gebracht, dann mit Aether ausgezogen und die Auszüge so lange mit Wasser ausgeschüttelt, bis die braune Farbe verschwunden war. Beim Destilliren, nach Verjagen des Aethers, stieg das Thermometer sofort auf 250°; da sich aber eine geringe Zersetzung zeigte, wurde der 27 g wiegende Rückstand im Vacuum fractionirt, wobei 10 g eines zweiten, zwischen 135—136° (unter 13 mm Druck) siedendes Oel gewonnen wurden.

0.2699 g Oel: 0.6272 g CO_2, 0.2171 g H_2O.

$C_{12}H_{20}O_4$. Ber. C 63.16, H 8.77.

Gef. » 63.37, » 8.97.

Dieser Antheil wurde nochmals destillirt; er ging nunmehr fast vollständig bei 126° (corr.) unter 9 mm Druck über.

0.2222 g Oel: 0.5156 g CO_2, 0.1807 g H_2O.

Gef. C 63.28, H 9.05.

[1]) Anm. Vgl. über diesen Gegenstand die vor kurzem erschienene, der Redaction am 15. November zugegangene Abhandlung des Hrn. v. Pechmann (diese Berichte 33, 3323). Die vorliegende Abhandlung des Hrn. Michael ist bei der Redaction bereits am 10. August eingegangen; der Abdruck hat sich jedoch verzögert, da die Correspondenz und die Sendung der Correctur nach dem weit entfernten Wohnort des Verfassers geraume Zeit beanspruchte. Die Redaction.

Der reine Ester siedet, mit geringer Zersetzung, bei 258—259° (corr.) unter 773 mm Druck. Obwohl die Verbindung die gleiche procentische Zusammensetzung wie Crotonester besitzt, weist der viel höhere Siedepunkt derselben darauf hin, dass es sich um eine polymere Verbindung handelt. Eine Dampfdichtebestimmung nach der Brühl'schen Modification der Hofmann'schen Methode, in Anilindampf ausgeführt, führte zu 225 als Molekulargewicht des neuen Esters — eine Zahl, die der eines verdoppelten Crotonestermoleküls (228) nahe steht. Unter dem Einfluss des Natriums ist demnach der Crotonsäureester polymerisirt worden und in den Ester einer Dicarbonsäure übergegangen. Mit Brom findet langsam im zerstreuten Licht, etwas schneller im Sonnenlicht eine Einwirkung statt, indem sich etwas Bromwasserstoff entwickelt und ein gebromtes Product entsteht. Die Bildung des Körpers unter dem Einfluss des Natriums machte es wahrscheinlich, dass derselbe aus dem oben erwähnten, braunen Natriumderivat bei der Zersetzung desselben mit Wasser entstanden war. Versetzte man eine Lösung des Esters im zweifachen Volumen absoluten Aethers mit der theoretischen Menge Natriumdraht, so fand eine langsame Entwickelung von Wasserstoff statt; die Reaction wurde aber verlangsamt durch die Ueberdeckung des Metalls mit einer braunen Kruste, die von Zeit zu Zeit abgerieben werden musste. Zur Vollendung der Einwirkung musste das Gemisch zuletzt auf dem Wasserbade erhitzt werden; hierbei bildete sich die braune natriumhaltige Substanz in beträchtlicher Menge. Nach Versetzen des Productes mit Wasser konnten durch Fractionirung etwa 80 pCt. an unverändertem Ester zurückgewonnen werden.

Der Ester wurde von alkoholischem Kali leicht zersetzt, und nach kurzem Erhitzen der Lösung schied sich ein bedeutender Niederschlag des Kaliumsalzes aus. Nach Verdampfen des Alkohols wurde der Rückstand in Wasser aufgenommen, die Lösung mit Salzsäure nahezu neutralisirt und nach Entfernung des geringen, amorphen Niederschlages mit Säure angesäuert. Man erhielt einen öligen Niederschlag, welcher bald erstarrte und nach Behandlung mit Thierkohle, sowie nach dreimaliger Krystallisation aus heissem Wasser constant bei 128—129° schmolz, obwohl er schon bei 124° etwas erweichte[1]).

0.1806 g Sbst.: 0.3669 g CO_2, 0.1164 g H_2O.

$C_8H_{12}O_4$. Ber. C 55.81, H 6.97.
Gef. » 55.41, » 7.15.

Die Säure ist mässig in kaltem, viel leichter in heissem Wasser löslich und scheidet sich beim langsamen Erkalten in dicken weissen Prismen, deren Enden häufig schräg abgestumpft sind, aus. Durch längeres Erhitzen

[1]) In den letzten wässrigen Mutterlaugen befand sich wenig einer niedriger schmelzenden Säure.

mit concentrirter Salzsäure erleidet sie keine Aenderung. Eine neutrale oder alkalische Lösung des Kaliumsalzes wird von verdünnter Kaliumpermanganatlösung fast sofort oxydirt.

Das Silbersalz ist ein weisser, amorpher Niederschlag, welcher im trocknen Zustand gegen Licht ziemlich stabil ist.

0.4393 g vacuumtrocknes Salz: 0.3297 g AgCl.

$C_5H_{10}O_4Ag_2$. Ber. Ag 55.9. Gef. Ag 56.4.

Das Baryumsalz entsteht aus der Lösung des Kaliumsalzes langsam in der Kälte, schnell beim Erwärmen der Lösung als dünne, seebseckige Prismen, die häufig in Gruppen auftreten. Dieselben sind löslicher in kaltem als in heissem Wasser.

0.4708 g lufttrocknes Salz: 0.0237 g H_2O bei 210°. — 0.4708 g lufttrocknes Salz: 0.3389 g $BaSO_4$.

$C_5H_{10}O_4Ba + H_2O$. Ber. H_2O 5.5, Ba 42.2.

Gef. » 5.1, » 42.3.

Eine zehnprocentige Lösung des Kaliumsalzes gab mit concentrirten Lösungen von Zink- und Quecksilber-Chlorid, sowie Magnesium- oder Cadmium-Sulfat keine Fällung, selbst nicht beim Erhitzen der Lösung. Mit Chlorcalcium: weisser Niederschlag, welcher in kaltem Wasser ziemlich löslich ist; beim Erhitzen dieser Lösung scheiden sich weisse, runde Krystallgruppen aus, die in kaltem, sowie in heissem Wasser schwer löslich sind. Bleinitrat: weisser, undeutlich krystallinischer Niederschlag, welcher nur wenig in heissem Wasser löslich ist. Kupferacetat: grünlich-blauer Niederschlag, welcher sich mässig in kaltem, leicht in heissem Wasser löst. Strontiumnitrat: keine Fällung nach zwölfstündigem Stehen, beim Erhitzen der Lösung scheiden sich flache Prismen aus.

In Bezug auf die Wirkung des Natriums bei der Claisen'schen Zimmtsäureester-Synthese ist anzunehmen, dass zunächst der Natriumessigester entsteht, der mit dem Carbonyl des Aldehyds sofort reagirt[1]:

$$H_5C_6.CHO + H_2CNa.COOC_2H_5 = H_5C_6.CH(ONa).CH_2.COOC_2H_5.$$

[1] Claisen (diese Berichte 25, 978) hat schon diese Auffassung als einen von drei möglichen Vorgängen angesehen. Nach der Entropieregel (Journ. für prakt. Chem. [2] 60, 292, 424) muss Natriumessigester leichter bei Gegenwart von Benzaldehyd als von Essigester entstehen. Die Additionsfähigkeit des Carbonyls im Formyl ist so bedeutend grösser als im Carboxäthyl, dass (Michael, Journ. für prakt. Chem. 35, 450) Benzaldehyd selbst auf den stabilen Natriumacetessigester mit Leichtigkeit einwirkt. Die Constitution des entstehenden Productes ist noch nicht aufgeklärt, obwohl C. Palmer bald darauf in meinem Laboratorium diese Reaction weiter studirte und bewies, dass Verseifung und Kohlensäureabspaltung bei derselben zur Bildung von Benzalaceton führen. Dadurch wird jedenfalls bewiesen, dass eine Carbonyladdition und C-Polymerisation bei dieser Reaction stattfinden muss.

Die Frage, ob das entstandene natriumhaltige Product diese Verbindung darstellt, ist wohl einer experimentellen Beantwortung zugänglich; es ist aber sicher, dass das Product selbst in diesem Fall durch Zusammenbringen mit viel Wasser in Zimmtsäureester und Aetznatron zerfallen würde[1]). Die Angreifbarkeit des Zimmtsäureesters durch Natrium scheint keine directe Rolle bei dieser Synthese zu spielen, denn die gegenseitigen Einwirkungsproducte derselben entstehen nicht in bedeutender Menge, und es ist wahrscheinlich, dass das Metall vor der Entstehung des Zimmtsäureesters verbraucht ist.

Tufts College, Mass., U. S. A.

628 Albert Edinger: Ueber geschwefelte Abkömmlinge aromatischer Amine.

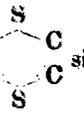
(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 22. December.)

Im Heft 18 dieser Berichte hat Gutbier[2]) über Thiochinolone und Thiopyridone berichtet. Ohne jetzt auf diese Ausführungen hier eingehen zu wollen, sei bemerkt, dass über thioketonartige aromatische Verbindungen seit 1½ Jahren von mir und Arnold bereits eingehende Untersuchungen angestellt worden sind.

Die eigenartige Reactionsfähigkeit, die der Chlorschwefel dem Chinolin gegenüber zeigt, die Bildung des Thiochinanthrens[3]) hatte mich schon vor Jahren veranlasst, die Wirkung von gewöhnlichem Schwefel auf Chinolin zu untersuchen. Es zeigte sich, dass schon im offenen Gefäss bei einer Temperatur von 180° im Oelbad das nämliche Thiochinanthren entstand. Schmp. 305°.

$(C_9H_5NS)_2$ Ber. C 67.90, H 3.14, S 20.1, N 8.90.
Gef. » 67.45, » 3.07, » 20.4, » 8.89.

Analoge Untersuchungen mit Chlorschwefel bei Derivaten des Chinolins ergaben ferner, dass der eigenartige, anthracenartige, schwefelhaltige Ring  sich nur dann bildet, wenn ein wirklicher Benzolkern in einer heterocyclischen Verbindung vorhanden war[3]).

[1]) Das Verhalten von Natrium gegen Phenyl-β-milchsäureester und von Natrium gegen ungesättigte Ester gedenke ich untersuchen zu lassen.
[2]) Diese Berichte 33, 3358. [3]) Diese Berichte 29, 2456.
[3]) Diese Berichte 30, 2418.

Dieser Befund veranlasste mich, abgesehen davon, dass durch Eintritt von Schwefel alle diese stark giftigen Substanzen relativ ungiftig wurden, die Einwirkung von Chlorschwefel und Schwefel auch auf das Acridin und seine Derivate auszudehnen. Die genauen Resultate dieser Untersuchungen habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Arnold festgestellt; wir werden demnächst eingehend darüber berichten. Für heute nur die vorläufige Mittheilung, dass die flores sulfuris unter näher zu beschreibenden Umständen so auf Acridin wirken, dass ein dem Meso-Acridon von Graebe[1]) entsprechendes Meso-Thioacridon erhalten wird und zwar in fast quantitativer Ausbeute. Grosse, rothe Nadeln. Schmp. 275°.

Besagtes Thioacridon löst sich in Alkalien, noch leichter in alkoholischem Kali, ganz analog dem Meso-Acridon; man kann den Thiokörper auch erhalten, wenn man Acridon mit Phosphor und Schwefel auf 260° erhitzt. Das Thioacridon lässt sich in recht guter Ausbeute mit Phosphorpentachlorid in das Mesochloracridin Graebe's[2]) überführen. Mit Phosphor und Brom erhielten wir das Mesobromacridin, Schmp. 119°, aus diesem durch Einwirkung von alkoholischer Jodnatriumlösung das Mesojodacridin, Schmp. 169°.

In alkalischer Lösung tritt beim Thioacridon Tautomerie ein, sodass die Verbindung Mercaptancharakter annimmt. Sie lässt sich nach dem Baumann-Schotten'schen Verfahren leicht benzyliren und benzoyliren. Es gelang aber nicht, ein Natriumsalz der Verbindung zu erhalten, vielmehr wurde sie aus alkalischer Lösung unverändert zurückgewonnen. Die Benzylverbindung hat die Zusammensetzung $C_7H_7.S.C_{13}H_8N$, die Benzoylverbindung $C_6H_5.\underset{(m)}{S}.\underset{(m)}{C_{13}H_8N}$, denn bei der Spaltung mit Salzsäure erhält man aus dem Benzylproduct Benzylmercaptan und Mesochloracridin (resp. Acridon), aus dem Benzoylproduct Benzoësäure und Thioacridon.

Die eingehende Beschreibung der hier erwähnten Körper wird demnächst erfolgen, und ich spreche die Bitte aus, mir dieses Gebiet noch einige Zeit zu überlassen, da ich die Untersuchung auch auf Acridinderivate ausgedehnt habe.

Freiburg i. Br., den 20. December 1900. Chem. Univ.-Labor.

[1]) Diese Berichte 25, 1734. Ann. d. Chem. 276, 45.
[2]) Ann. d. Chem. 276, 48.

629. Adolf Baeyer: Systematik und Nomenclatur bicyclischer Kohlenwasserstoffe.

(Eingegangen am 27. December.)

Da sich in der letzten Zeit das Bedürfniss nach einer allgemeinen Nomenclatur bicyclischer Gebilde herausgestellt hat, erlaube ich mir dafür folgende Vorschläge zu machen.

Der Theorie nach giebt es drei Klassen bicyclischer Kohlenwasserstoffe:

1. Solche, welche kein beiden Ringen gemeinschaftliches Kohlenstoffatom enthalten, z. B. Diphenyl: Bicyclane;

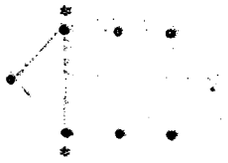
2. welche ein beiden Ringen gemeinschaftliches quaternäres Kohlenstoffatom enthalten: Spirocyclane, von »spira« die Brezel;

3. welche zwei oder mehr beiden Ringen gemeinschaftliche Kohlenstoffatome enthalten.

Die Nomenclatur der den beiden ersten Klassen angehörigen Kohlenwasserstoffe begegnet keinen Schwierigkeiten, es soll daher hier nur die dritte Klasse in Betracht kommen, welche Kohlenwasserstoffe aus der Terpen- und Campher-Gruppe, sowie Inden, Naphtalin u. s. w. umfasst. Ein derartiges Gebilde wird im Folgenden als ein »bicyclisches« bezeichnet werden.

Jeder bicyclische Kohlenwasserstoff enthält zwei tertiäre Kohlenstoffatome, die dreimal entweder direct oder durch zwischengelagerte Atome mit einander verbunden sind. Diese Verbindungen heissen Brücken, und werden durch die Anzahl der Kohlenstoffatome, aus denen sie bestehen, bezeichnet. Die Zahl 0 bedeutet die directe Verbindung der beiden tertiären Atome, die Zahl 1 die Zwischenlagerung eines Atoms u. s. w. Es ergiebt sich daraus, dass die Constitution eines jeden bicyclischen Kohlenwasserstoffs durch die drei Zahlen ausgedrückt wird, welche die Anzahl der Brückenkohlenstoffatome bezeichnen. Diese drei Zahlen sollen die »Charakteristik« heissen, und in eine eckige Klammer eingeschlossen werden. Der Kohlenwasserstoff mit 5 Atomen Kohlenstoff wird Bicyclopentan genannt u. s. w., die Charakteristik wird in den Namen eingefügt.

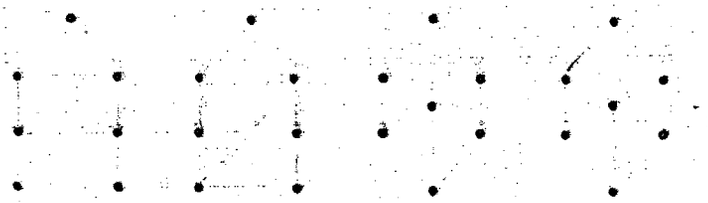
Als Beispiel mag das Norcaran von Buchner[1]) dienen, in welchem die beiden tertiären Kohlenstoffatome durch Sterne bezeichnet sind.



[1]) Diese Berichte 33, 3453.

Die eine Brücke ist direct, die Anzahl der Glieder ist also 0, die zweite Brücke besteht aus einem, die dritte aus 4 Kohlenstoffatomen, dieselben werden daher durch die Zahlen 1 und 4 ausgedrückt. Die Charakteristik des Norcarans ist daher [0, 1, 4]. Die Gesammtzahl der Kohlenstoffatome ist um 2 grösser als die Quersumme der Charakteristik, weil die beiden tertiären Kohlenstoffatome noch hinzukommen. Der Name des Norcarans ist daher: Bicyclo-[0, 1, 4]-heptan.

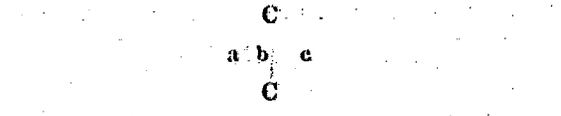
Die Formeln der vier möglichen Bicycloheptane sind folgende:



Alter Name	Neuer Name
Norcaran	Bicyclo-[0, 1, 4]-heptan
—	Bicyclo-[0, 2, 3]-heptan
Norcamphan . .	Bicyclo-[1, 2, 2]-heptan
Norpinan	Bicyclo-[1, 1, 3]-heptan.

In diesem Namen sind vier Zahlen enthalten, eine ist überflüssig, da man z. B. die Anzahl der Gesammtkohlenstoffatome aus der Charakteristik ableiten kann. Indessen dürfte es sich doch der schnelleren Uebersicht halber empfehlen, auch die Gesammtzahl im Namen auszudrücken.

Will man aus der Zeichnung die Charakteristik ableiten, so braucht man nur die Glieder der drei Brücken zu zählen. Umgekehrt erhält man aus der Charakteristik die Zeichnung, wenn man die beiden tertiären Kohlenstoffatome auf das Papier bringt, und zwischen ihnen drei Brücken construirt, deren Gliederzahl der Charakteristik entspricht. Wenn a, b, c drei beliebige Reihen von Kohlenstoffatomen bedeuten, so ist daher die allgemeine Formel eines bicyclischen Systemes:



von der Gesammtzahl der Kohlenstoffatome: $a + b + c + 2$.

Dementsprechend lassen sich alle möglichen Fälle für eine bestimmte Gesammtzahl nach folgenden mathematischen Regeln ableiten:

1. Die Zahl 0 kann in der Charakteristik nur einmal vorkommen, weil zwei Nullen eine doppelte Bindung bedeuten.

2. Die höchste Zahl in der Charakteristik ist $n-3$, weil die beiden tertiären Kohlenstoffe in derselben nicht mitgerechnet werden, und weil zwei Nullen nicht vorkommen können.

3. Die Reihenfolge der Zahlen in der Charakteristik hat keine Bedeutung.

4. Die Quersumme der Charakteristik ist $n-2$.

5. Die grösste Zahl der Charakteristik kann nicht einen kleineren Betrag erreichen als $\frac{n-2}{3}$, wenn dies eine ganze Zahl ist. Enthält diese Zahl einen Bruch, so muss sie nach oben abgerundet werden. Für $n = 12$ ist z. B. $\frac{n-2}{3} = 3\frac{1}{3}$. Der kleinste Betrag der grössten Zahl in der Charakteristik ist daher 4.

Beispiele:

$n = 11$.

Quersumme 9. Grösste Zahl der Charakteristik 8. Kleinster Betrag der grössten Zahl 3.

8, 1, 0.
7, 2, 0; 7, 1, 1.
6, 3, 0; 6, 2, 1.
5, 4, 0; 5, 3, 1; 5, 2, 2.
4, 4, 1; 4, 3, 2.
3, 3, 3.

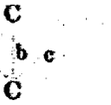
$n = 10$.

Quersumme 8. Grösste Zahl 7. Kleinster Betrag der grössten Zahl 3.

7, 1, 0.
6, 2, 0; 6, 1, 1.
5, 3, 0; 5, 2, 1.
4, 4, 0; 4, 3, 1; 4, 2, 2.
3, 3, 2.

Ein weiterer Vortheil der neuen Betrachtungsweise besteht darin, dass man bei der Sprengung eines Ringes die Gliederzahl des zurückbleibenden aus der Charakteristik unmittelbar ablesen kann. Dies Problem kann sogar in der grössten Allgemeinheit gelöst werden.

Geht man von der allgemeinen Form bicyclischer Systeme



aus, so sieht man, dass drei verschiedene Brücken gesprengt werden können, also auch drei verschiedene einfache Ringe zurückbleiben

entsprechend den Paaren von intact gebliebenen Brücken: a, b; a, c; b, c. Die Anzahl der Glieder dieser drei Ringe beträgt:

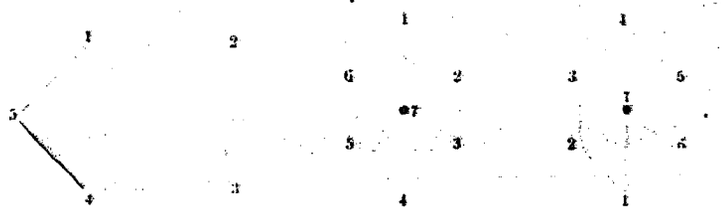
$$a + b + 2;\quad a + c + 2;\quad b + c + 2.$$

Beispiel: Sprengt man einen Ring in dem bicyclischen System von der Charakteristik [0, 2, 3], so hinterbleiben die drei Ringe $0 + 2 + 2 = 4$; $0 + 3 + 2 = 5$; $2 + 3 + 2 = 7$. Die Charakteristik ist daher ein viel bequemeres Mittel für die Discussion des Verhaltens eines solchen Systems bei der Sprengung eines Ringes, als die Zeichnung es ist.

Die Numerirung bicyclischer Systeme ist ein Problem welches in allgemeiner Weise nicht befriedigend gelöst werden kann. Man vermag wohl eine Regel für alle solche Systeme aufzustellen, sprengt man aber einen Ring, so wird in vielen Fällen die Ordnung in der Numerirung gestört. Da andererseits eine allgemeine Regel für die Nomenclatur bicyclischer Ringe nothwendig ist, schlage ich vor, folgendermaassen zu verfahren:

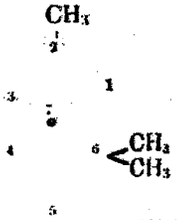
Ein tertiäres Kohlenstoffatom erhält die Nummer 1, bei der weiteren Zählung durchläuft man zuerst die längste, dann die mittlere und endlich die kürzeste Brücke unter Ueberspringung des Anfangspunktes.

Beispiele:



Die Nummer des zweiten tertiären Kohlenstoffatoms erhält man, wenn man die grösste Zahl der Charakteristik um 2 vermehrt. In zweifelhaften Fällen wählt man bei Substitutionsproducten unter den beiden tertiären Kohlenstoffatomen den Anfangspunkt der Numerirung derart aus, dass der Substituent die kleinstmögliche Zahl, wenn nur eine Substitution stattfindet, und bei zwei Substitutionen die leichtere Gruppe die kleinere Zahl erhält.

Beispiel:



Schliesslich bemerke ich, dass ich die Frage nach der Numerirung nicht für erledigt halte, und gern einem besseren Vorschlage zustimmen würde.

Heterobicyclische Systeme können übrigens auch in Bezug auf ihre Configuration durch eine Charakteristik ausgedrückt werden. So kommt z. B. den Substanzen der Harnsäuregruppe dieselbe Charakteristik [0, 3, 4] wie dem Inden und dem Indol zu.

Auf die Nomenclatur tricyclischer Systeme lässt sich dasselbe Princip anwenden, es scheint aber heutzutage noch kein Bedürfniss dafür vorzuliegen.

---

330. R. Albert: Einfacher Versuch zur Veranschaulichung der Zymase-Wirkung.

[Aus dem chem. Laboratorium der Landwirthschaftl. Hochschule zu Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. R. Albert.)

E. Buchner[1]) hat kürzlich ein Verfahren mitgetheilt, nach welchem es gelingt, Hefe durch geeignetes Trocknen und darauffolgendes Erhitzen abzutödten, ohne die darin enthaltene Zymase zu zerstören. Schon vor einiger Zeit habe ich ferner in Gemeinschaft mit E. Buchner festgestellt[2]), dass aus Hefepresssaft das Gährung erregende Enzym mittels Alkohol-Aether ausgefällt und ohne an Gährkraft einzubüssen, in eine dauernd haltbare Form übergeführt werden kann. Es war mir daher sehr wahrscheinlich, dass auch die in frischer Hefe befindliche Zymase durch eine ähnliche Behandlung fixirt werden könne. In der That gelingt es, Hefe durch Eintragen in Alkohol-Aether zu tödten, ohne ihre Gährwirkung aufzuheben, und es ist dadurch ein Verfahren gegeben, welches künftig gestattet, ohne Anwendung einer hydraulischen Presse, Zymase aus Hefe zu gewinnen. Gleichzeitig ist damit ein weiterer schwerwiegender Beweis für die Enzymnatur der Zymase erbracht und voraussichtlich auch bald die Forderung C. Wehmer's[3]) erfüllt, welcher nicht eher an einen enzymatischen Vorgang bei der alkoholischen Gährung glauben will, als bis ein im Handel erhältliches Product geschaffen ist, welches Jedem die Nachprüfung gestattet.

Experimentelles.

Frisch aus der Brauerei bezogene Hefe wird — nachdem sie mehrmals gewaschen ist — durch Coliren und Auspressen von anhaftendem Wasser möglichst befreit. 250g dieser Masse werden nun durch ein Haarsieb hin-

[1]) Diese Berichte 33, 3307. [2]) Diese Berichte 33, 266, 971.
[3]) Chemikerzeitung, Cöthen, 24 (1900), 604.

durch in ein Gemenge von 3 L absolutem Alkohol und 1 L Aether eingetragen. (Die Anwendung von weniger Alkohol (2 L) ohne Aether giebt ungünstigere Resultate). Nach 4—5 Minuten entfernt man die Hauptmenge des Alkohol-Aethers von der sich rasch zu Boden setzenden Hefe durch Abgiessen, den Rest durch Absaugen. Durch darauffolgendes Waschen mit ca. 1/2 L Aether wird der noch anhaftende Alkohol völlig entfernt und der Rückstand dann sofort in dünner Schicht auf Filtrirpapier ausgebreitet. Nach Verlauf von einer Stunde hat man auf diese Weise ca. 90 g eines gelblich-weissen Pulvers erhalten, in welchem sich nicht eine einzige lebende Hefenzelle mehr befindet, wie ich dies durch Ueberimpfen in sterile Bierwürze bei mehr als fünfzehn verschiedenen Versuchen mit Sicherheit feststellen konnte. Ebenso wurden mit sehr verdünnter wässriger Methylenblaulösung (1 : 50000) im mikroskopischen Präparate nach kurzer Zeit sämmtliche Zellen intensiv blau gefärbt, ein sicheres Zeichen, dass sie nicht mehr lebensfähig waren. Suspendirt man auf solche Weise erhaltenes Hefepulver in der fünffachen Menge einer wässrigen 20-procentigen Rohrzuckerlösung [1]), so tritt bei Zimmertemperatur nach einer Stunde, bei 38—40° dagegen schon nach ca. 30 Minuten Kohlendioxydentwickelung ein, welche rasch zunimmt und schliesslich geradezu stürmisch verläuft. Mit solcher getödteten Hefe wurden quantitative Gährkraftbestimmungen in der Weise ausgeführt, dass je 2 g Trockenhefe mit 2 resp. 4 g Rohrzucker und 10 ccm Wasser in Kölbchen mit Schwefelsäureverschluss angesetzt und die Mengen des entwickelten Kohlendioxyds durch Gewichtsverlust bestimmt wurden. Die Temperatur bei allen Bestimmungen betrug 22°; als Antisepticum diente ein Zusatz einiger Körnchen Thymol. Die in nachstehender Tabelle angeführten Zahlen geben die Mengen Kohlendioxyd in Grammen an; fünf an verschiedenen Tagen aus derselben Brauerei bezogene Unterhefen ergaben demnach:

	2 g Zuckerzusatz			4 g Zuckerzusatz		
Nach Stunden	24	48	72	24	48	72
Hefe I	0.48	0.74	0.78	0.36	0.72	1.13
» II	0.49	0.75	0.79	0.37	0.78	1.11
» III	0.51	0.62	0.72	0.36	0.56	1.11
» IV	0.56	0.72	0.75	0.44	0.76	1.19
» V	0.58	0.72	0.74	0.39	0.68	1.07

Die so erhaltenen Zahlen zeigen zunächst eine auffallende Uebereinstimmung unter einander. Da man annehmen darf, dass hierbei die

[1]) In Wasser allein suspendirt, tritt ebenfalls Gasentwickelung ein, welche jedoch bald wieder aufhört und durch den Glykogengehalt der Hefezellen verursacht wird.

gesammte, in der Hefezelle im Augenblicke ihrer Tödtung vorhandene Zymase zur Wirkung kommt, so geht daraus hervor, dass der Enzymvorrath in demjenigen Stadium, in welchem sich die Hefe befindet, wenn sie aus der Brauerei bezogen wird, stets nahezu gleich gross ist. Die Schlusszahlen, welche bei 4 g Zuckerzusatz erhalten wurden, sind höher und geben den vollen Wirkungswerth der Zymase an. Der Theorie nach liefern 2 g reinen Rohrzuckers bei glattem Zerfall in Alkohol und Kohlensäure 1 g Kohlendioxyd. Bei der ausgeführten Gährkraftbestimmung sind diejenigen Mengen von Kohlendioxyd nicht berücksichtigt, welche in der Flüssigkeit gelöst blieben und welche sich an Stelle der ausgetriebenen Luft im Gährkölbchen befinden. Bei den Bestimmungen mit 2 g Zuckerzusatz ist daher anzunehmen, dass der Zucker bis auf sehr geringe Mengen, welche sich in der schliesslich allzuverdünnten Lösung der Enzymwirkung entziehen, vergohren wurde. Vergleicht man diese Zahlen ferner mit denjenigen, welche man bei Gährkraftbestimmungen mit Hefepresssaft erhält, der aus derselben Hefe in frischem Zustande gewonnen wurde, so sind sie sehr viel höher als jene. 500 g Schultheiss-Hefe liefern durchschnittlich 200 ccm Presssaft[1]), welche bei 80 g Rohrzuckerzusatz im günstigsten Falle 20 g Kohlendioxyd entwickeln. 500 g frischer Hefe entsprechen 180 g Trockenhefe, welche unter denselben Umständen 99 g Kohlendioxyd liefern, woraus hervorgeht, dass durch die Presssaftgewinnung nur etwa der fünfte Theil der in der Hefe befindlichen Zymase ausgezogen wird.

Der Gährungsvorgang vollzieht sich auch bei derartig getödteter Hefe innerhalb der Zelle, nachdem die Zuckerlösung durch die noch intacte Zellwand hineindiffundirt ist. Eine gährkräftige, wässrige Lösung kann daher durch Extrahiren mit Wasser oder verdünnter Glycerinlösung ebenso wenig erhalten werden, wie aus frischer, lebender Hefe. Erst nach vorausgegangener Zerstörung der Zellwand und in diesem Falle wahrscheinlich auch noch des geronnenen Protoplasmaschlauches, lässt sich die Zymase in Lösung bringen, jedoch mit der Vereinfachung, dass man hierbei die Anwendung der hydraulischen Presse umgehen kann. Eine völlig klare, sehr gährkräftige Lösung, welche sich namentlich zu Demonstrationszwecken besonders eignet, lässt sich auf folgende Weise erhalten: 100 g wie oben beschriebenes Hefepulver werden mit 200 g möglichst feinem Quarzsand in einem geräumigen Mörser zunächst trocken zerrieben, darauf 200 ccm Wasser zugefügt und das Zerreiben noch ca. 10 Minuten fortgesetzt. Die ganze Masse wird nun auf eine mit gehärtetem Filtrirpapier bedeckte Porzellannutsche gegeben. Vermittelst einer

[1]) Die bei Presssaftgewinnung aus Münchener Hefe erhaltenen Ausbeuten sind etwas günstiger.

gut wirkenden Wasserstrahlpumpe lassen sich in kurzer Zeit reichlich 100 ccm eines dunkelbraun gefärbten Filtrates gewinnen. Die so erhaltene Lösung ist gährkräftig; da sie sehr verdünnt ist, tritt auf Zuckerzusatz die Gasentwickelung erst nach einiger Zeit ein; man unterwirft das Filtrat daher zweckmässig erst der Alkohol-Aether-Fällung, in der früher für Hefepresssaft beschriebenen Weise [1]). Aus 50 ccm erhält man dadurch 2—3 g eines gelbweissen, pulverigen Niederschlages, welche sich in 10—15 ccm Wasser leicht auflösen und nach Zusatz von wenig Kieselguhr klar filtriren lassen. Löst man in dem Filtrate 4 g Rohrzucker auf, so tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur fast augenblicklich eine lebhafte Gährung ein, welche viele Tage anhält, ohne dass die Lösung sich trübt.

631. L. Claisen und E. Haase: Umlagerung der *O*-Acylderivate des Acetessigesters in die isomeren *C*-Acylderivate.

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

(Eingegangen am 31. December.)

Vor einigen Jahren berichtete der Eine von uns [2]) über eine eigenthümliche Umlagerung, welche in den folgenden Phasen verlief. *Acetophenon* wurde vermittelst Orthoameisensäureester in das zugehörige *Acetal* verwandelt:

$$C_6H_5.CO.CH_3 + CH(OC_2H_5)_3 = C_6H_5.C(OC_2H_5)_2.CH_3 + CHO.OC_2H_5.$$

Dem Acetal konnte leicht ein Molekül Alkohol entzogen werden, wobei der Aethyläther $C_6H_5.C(OC_2H_5):CH_2$ des dem Acetophenon isomeren Alkohols $C_6H_5.C(OH):CH_2$ entstand. Dieser *Isoacetophenon-Aethyläther* lagerte sich beim Kochen unter 2 Atmosphären Druck in *Phenylpropylketon* um, indem das Aethyl vom Sauerstoff an den Kohlenstoff wanderte:

$$C_6H_5.\dot{C}:CH_2 \overset{O.C_2H_5}{} = C_6H_5.\overset{O}{\overset{\|}{C}}.CH_2.\dot{C}_2H_5$$

In gleicher Weise wurde aus dem Dimethylacetal des Acetophenons Phenyläthylketon und aus dem Dipropylacetal Phenylbutylketon erhalten. Bei diesen Versuchen zeigte sich, dass die Umlagerung um so leichter stattfindet, je grösser das zu verschiebende Alkoholradical ist; bei dem Propylderivat $C_6H_5.C(OC_3H_7):CH_2$ erfolgte sie zu erheblichem Betrage schon dann, wenn man den Körper unter gewöhnlichem Druck einige Zeit sieden liess. Da die Erscheinungen der Desmotropie gewöhnlich dem geringen Gewicht des

[1]) Diese Berichte 33, 268. [2]) Diese Berichte 29. 2931.

seinen Platz wechselnden Wasserstoffatoms zugeschrieben werden, so hätte man erwarten sollen, dass die grösseren Alkyle der Verschiebung einen stärkeren Widerstand entgegensetzen würden als die kleineren. Aber bei den obigen Reactionen ist, wie gesagt, das Gegentheil der Fall.

Es interessirte uns zu erfahren, ob mit dem *O-Aethylacetessigester* oder *β-Aethoxycrotonsäureester*, $CH_3.C(OC_2H_5):CH.COOC_2H_5$, der sich leicht aus Acetessigester durch Behandeln mit Orthomeisenester gewinnen lässt, die analoge Umwandlung zu dem gewöhnlichen *Aethylacetessigester* vorgenommen werden kann:

$$\begin{array}{ll} CH_3 & CH_3 \\ C.OC_2H_5 & CO \\ \| & = \\ CH & CH.C_2H_5 \\ COOC_2H_5 & COOC_2H_5 \end{array}$$

Die Realisirung dieses Vorgangs wäre für das Verständniss der sogenannten abnormen Reactionen von erheblicher Wichtigkeit gewesen, besonders wenn sich hätte zeigen lassen, dass die Umlagerung unter den Bedingungen eintritt wie sie bei der Bildung des Aethylacetessigesters aus Natracetessigester und Jodäthyl gegeben sind. Denn dann wäre man berechtigt gewesen, den *O*-Aethylacetessigester als das *primäre*, aber unter den Bedingungen der Reaction nicht haltbare *Zwischenproduct* und das *C*-Aethylderivat als das *secundäre Endproduct* zu betrachten. Auf diese Weise hätte die jetzt viel vertretene Auffassung des Natracetessigesters als $CH_3.C(ONa):CH.COOC_2H_5$ sich ungezwungen mit dessen noch unerklärtem Uebergang in den *C*-Aethylacetessigester vereinbaren lassen.

Indessen sind unsere Bemühungen, die gedachte Umlagerung zu erzielen, bis jetzt erfolglos geblieben. Im Contact mit den Substanzen, wie sie in einer alkoholischen Mischung von Natracetessigester und Jodäthyl vorhanden sind oder darin sich bilden, blieb Aethoxycrotonsäureester unverändert; bei Ueberhitzung des Esters für sich fand statt der erhofften Umwandlung nur partielle Spaltung in Aethylen und Acetessigester statt[1]). Methoxycrotonsäuremethylester, bei welchem eine analoge Spaltung ausgeschlossen ist, schien durch Erhitzen im Rohr über seinen Siedepunkt nur wenig verändert zu werden. Bei dieser grossen Beständigkeit der *O*-alkylirten Acetessigester müssen wir deren Zwischenentstehung bei der üblichen Darstellung der *C*-Alkylester für äusserst unwahrscheinlich halten.

Glücklicher waren wir mit unseren Versuchen bei den *O-Acylderivaten des Acetessigesters*. Ueber eine Methode, solche Körper dar-

[1]) Vgl. auch die kürzlich erschienene Mittheilung von W. Wislicenus diese Berichte **33**, 1469.

zustellen, haben wir vor einiger Zeit[1]) berichtet: in sehr glatter Reaction und anscheinend ohne Nebenbildung der isomeren (alkalilöslichen) *C*-Acylderivate werden sie bei der Behandlung des Acetessigesters mit Säurechloriden bei Gegenwart von Pyridin erzeugt; z. B.:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CO + Cl.CO.CH_3 + C_5H_5N \\ CH_2 \\ COOC_2H_5 \end{array} = \begin{array}{l} CH_3 \\ C.O.CO.CH_3 + C_5H_5N.HCl. \\ CH \\ COOC_2H_5 \end{array}$$

Von dem *O-Acetyl-Acetessigester* nun konnten wir feststellen, dass er sich in Berührung mit alkalischen Agentien (z. B. Kaliumcarbonat) sehr leicht, schon bei Wasserbadwärme, in das Alkalisalz des *C-Acetyl-Acetessigesters* — also des Diacetessigesters — umlagert:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ C.O.CO.CH_3 + K_2CO_3 \\ CH \\ COOC_2H_5 \end{array} = \begin{array}{l} CH_3 \\ C.OK \\ C.CO.CH_3 \\ COOC_2H_5 \end{array} + KHCO_3.$$

Die Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt:

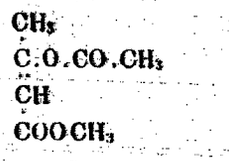
1. 10 g *O*-Acetyl-Acetessigester lösten wir in der dreifachen Gewichtsmenge Essigester, fügten 12 g (1½ Mol.-Gew.) fein gepulvertes und völlig trocknes Kaliumcarbonat zu und erwärmten die Mischung auf dem Wasserbade, nachdem ihr vorher zur Einleitung der Reaction noch eine kleine Menge (1 g) Acetessigester zugesetzt worden war. Fast sofort begann das Kaliumcarbonat, sich in eine hellgelbliche, lockere Salzmasse zu verwandeln. Nach 4-stündigem Erhitzen wurde erkalten gelassen und das Salz durch Zufügen von Wasser in Lösung gebracht. Die aufschwimmende Essigesterschicht wurde dann abgetrennt und die Salzlösung, nachdem sie mit Essigsäure angesäuert worden war, mit Kupferacetat gefällt. Ein reichlicher, hellblauer Niederschlag fiel aus, welcher sich durch Schmelzpunkt (149°) und Löslichkeitsverhältnisse als das reine *Kupfersalz des Diacetessigesters*[2]) erwies. Die Menge betrug 6 g. Für die Darstellung des Diacetessigesters dürfte dieses Verfahren mindestens ebenso brauchbar sein wie die frühere Methode[3]) der Behandlung von Natracetessigester mit Acetylchlorid.

2. 10 g des *O*-Acetats wurden in dem 5-fachen Gewicht absoluten Aethers gelöst und nach Zufügen von 1 g Acetessigester und 1.4 g Natriumdraht so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis das Natrium

[1]) Diese Berichte 33, 1242.
[2]) James, Ann. d. Chem. 226, 213; Claisen, ebenda 277, 172.
[3]) Claisen, Ann. d. Chem. 277, 171.

verschwunden und an seiner Stelle ein gelblicher Salzbrei entstanden war. Die Aufarbeitung, genau so vorgenommen wie bei dem ersten Versuch, ergab die etwas geringere Ausbeute von 5.4 g Kupferdiacetessigester.

3. Aus *Acetessigsäuremethylester* stellte Hr. stud. Behre das noch nicht beschriebene *O-Acetat*



mittels des Pyridinverfahrens dar. Der Körper ist eine farblose Flüssigkeit, welche unter 17 mm Druck bei 95° siedet und bei 18° das spec. Gewicht 1.1006 besitzt.

0.2048 g Sbst.: 0.4002 g CO_2, 0.1193 g H_2O.

$C_7H_{10}O_4$. Ber. C 53.16, H 6.33.
Gef. » 53.29, » 6.47.

Beim Erwärmen dieses Acetats mit Kaliumcarbonat in Essigesterlösung unter Zusatz einer kleinen Menge Acetessigsäuremethylester fand rasche Umwandlung in das Kaliumsalz des *Diacetessigsäuremethylesters*[1], $(CH_3.CO)_2CH.COOCH_3$, statt. Das aus dem Letzteren dargestellte Kupfersalz schoss beim Umkrystallisiren aus heissem Methylalkohol in glänzenden blauen Nadeln an, welche bei 226—227° schmolzen[2] und bei einer Kupferbestimmung den folgenden Werth gaben:

$C_{11}H_{14}O_8Cu$. Ber. Cu 16.71. Gef. Cu 17.00.

Wie man sieht, hat es sich bei sämmtlichen Versuchen als zweckmässig erwiesen, die Reaction durch Zufügen von etwas Acetessigester einzuleiten. Ohne diesen Zusatz tritt die Umlagerung zwar auch ein, aber langsamer, und die Ausbeute ist weniger gut. Unter der Voraussetzung, dass auch in dem letzterem Falle zunächst, durch Spaltung einer kleinen Menge des *O*-Acetats, etwas Acetessigester gebildet wird, glaubten wir uns von der Reaction folgendes Bild machen zu sollen: *Die Umlagerung des O-Acetats durch Kaliumcarbonat in das Kaliumsalz des C-Acetylderivates wird vermittelt durch eine kleine Menge Kalium-Acetessigester*, welche entweder direct aus dem zugefügten Acetessigester und dem Kaliumcarbonat oder — bei mangelndem Acetessigester — durch eine geringe, partielle Spaltung des *O*-Acetats entsteht. *Mit diesem Kalium-Acetessigester setzt sich*

[1] Claisen, Ann. d. Chem. 277, 175.

[2] Die frühere Angabe, dass das Salz sich von 200° ab allmählich zersetzt, ist hiernach zu berichtigen.

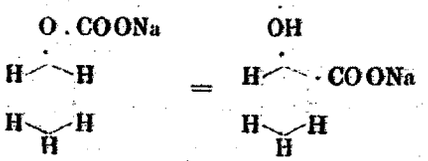
dann das O-Acetat zu Kalium-Diacetessigester und freiem Acetessigester um:

$$\begin{array}{cccc} CH_3 & CH_3 & CH_3 & CH_2 \\ C.O.CO.CH_3 & C.OK & C.OK & CO \\ CH & + CH & = C.CO.CH_3 & + CH_2 \\ COOC_2H_5 & COOC_2H_5 & COOC_2H_5 & COOC_2H_5. \end{array}$$

Der regenerirte Acetessigester tritt wieder in die Reaction ein, nachdem er sich mit dem vorhandenen Kaliumcarbonat in Kalium-Acetessigester zurückverwandelt hat, und bringt eine neue Menge des *O*-Acetats zur Umlagerung. Hiernach versteht man leicht, dass bei hinreichend langer Reactionsdauer eine *Spur* von Acetessigester für die Vollendung der Reaction genügt. Es verhält sich damit gerade wie mit der Spur Alkohol bei der Natracetessigesterssynthese, welche, damit Natriumäthylat entstehen kann, anfangs vorhanden sein muss und die nachher durch die Reaction selbst fortlaufend neu erzeugt wird.

Der Beweis für unsere Ansicht konnte unschwer dadurch erbracht werden, dass wir *molekulare* Mengen von festem, feingepulvertem Natracetessigester und dem *O*-Acetat in einem Kölbchen auf dem Wasserbad erwärmten. Binnen kurzer Zeit trat Verflüssigung zu einem homogenen Syrup und nach einigen weiteren Minuten Erstarren zu einem dicken Brei von Natrium-Diacetessigester ein, welch' Letzteren wir mit etwas Aether digerirten und dann absaugten. Die Menge betrug 20 g. Durch Auflösen des Salzes in Wasser und Fällen der angesäuerten Lösung mit Kupferacetat wurden 15 g Kupfer-Diacetessigester gewonnen. Aus dem abgesaugten und mit Wasser durchgeschüttelten Aether liess sich durch Destillation eine beträchtliche Menge von freiem Acetessigester abscheiden.

Während Wanderungen von *Alkylresten* vom Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff an den Kohlenstoff ziemlich häufig beobachtet worden sind, dürften Fälle, wo *Säureradicale* sich im gleichen Sinne verschieben, nur in geringer Zahl bekannt sein. Am meisten Aehnlichkeit mit unserer Beobachtung hat die bekannte Umwandlung des phenolkohlensauren Natriums durch Erhitzen in salicylsaures Natrium:



Besonders in der ursprünglichen Kolbe'schen Form — Erhitzen von Natriumphenolat im Kohlensäurestrom, wobei die Hälfte des Phenols frei wird und abdestillirt, während Dinatriumsalicylat zurückbleibt —

lässt diese Reaction eine weitgehende Analogie mit der Umlagerung unseres *O*-Acetats durch Natracetessigester zu Natrium-Diacetessigester und freiem Acetessigester erkennen:

$$C_5H_5.O.COONa + C_6H_5.ONa = C_6H_4{<}^{ONa}_{COONa} + C_5H_5.OH.$$

Um zu der Acylirung der Ketonsäureester zurückzukehren, so machen unsere Versuche es zum mindestens sehr wahrscheinlich, dass die Bildung der *C*-Acylderivate bei der Behandlung von Natriumketonsäureestern mit Säurechloriden keine directe, sondern eine indirecte ist. Wir nehmen also an, dass *auch unter diesen Verhältnissen* zunächst die *O*-Acylate entstehen:

$$\begin{array}{l}CH_3\\C.ONa\\CH\\COOC_2H_5\end{array} + Cl.CO.R = \begin{array}{l}CH_3\\C.O.CO.R\\CH\\COOC_2H_5\end{array} + NaCl.$$

und dass dieselben erst *secundär* durch den vorhandenen Natriumketonsäureester in die *C*-Acylverbindungen verwandelt werden. Wenn beispielsweise aus Natracetessigester und Acetylchlorid neben Diacetessigester (Hauptproduct) auch etwas von dem isomeren *O*-Acetat gewonnen wird [1]), so halten wir Letzteres nur für einen Rest des in erster Phase *ausschliesslich* gebildeten *O*-Acetats, welcher der secundären Umlagerung entgangen ist. Dies scheint uns plausibler als die Annahme, dass die Reaction von vornherein nach zwei von einander unabhängigen Richtungen stattfindet. Wenn ferner umgekehrt — nach den Versuchen von Michael [2]) und Claisen [3]) — bei der Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf Natracetessigester fast nur *O*-Carboxäthyl-Acetessigester

$$\begin{array}{l}CH_3\\C.O.COOC_2H_5\\CH\\COOC_2H_5\end{array}$$

entsteht neben sehr wenig von dem isomeren *C*-Derivat (Acetmalonsäureester), so schreiben wir den abweichenden Reactionsverlauf in erster Linie der grösseren Beständigkeit dieses *O*-Derivates gegen den Natracetessigester zu. Damitverschwindet die schwer zu erklärende Ausnahmestellung, welche der Chlorkohlensäureester hinsichtlich seiner Wirkung auf die Natriumketonsäureester gegenüber den anderen Säurechloriden bis jetzt eingenommen hat.

---

[1]) Ann. d. Chem. **276**, 206 und diese Berichte **33**, 1242.
[2]) Journ. für prakt. Chem. [2] **37**, 473; **45**, 580; **46**, 189.
[3]) Diese Berichte **21**, 3397 u. 3567; **25**, 1760.

Mit dem Verhalten des Natracetessigesters gegen *Säurechlorid* kann also dessen Auffassung als $CH_3 . C(ONa) : CH . COOC_2H_5$ in der That ungezwungen vereinbart werden, während für die offenbar direct verlaufende Bildung der *C*-Alkylester aus Natracetessigester und *Alkyl*haloïden eine befriedigende, d. h. *auf Thatsachen gegründete* Erklärung bis jetzt noch fehlt[1]).

Hrn. Stud. Behre danken wir bestens für die geleistete Hülfe und bitten, dass ihm das Gebiet, auf welches die mitgetheilten Versuche sich beziehen, noch für einige Zeit überlassen bleibt.

632. C. Paal und Heinrich Schulze: Ueber Dibenzoyl-Malein- und Fumar-Säureester.

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

(Eingegangen am 27. December.)

Vor einiger Zeit berichtete der Eine von uns in Gemeinschaft mit F. Härtel[2]) über Dibenzoyläthylendicarbonsäureester, den wir durch Behandlung von Dinatriumdibenzoylbernsteinsäureester mit Jod erhielten und in Anlehnung an den von Just[3]) in analoger Weise aus Diacetbernsteinester bereiteten Diacetylfumarsäureester als Dibenzoylfumarsäureester bezeichneten, ohne jedoch damals Beweise dafür erbringen zu können, dass in dem genannten Körper thatsächlich die fumaroïde Form vorliege. Die Verseifung des Esters lieferte eine Säure, die Härtel und der Eine von uns auf Grund des Analysenergebnisses als Dibenzoyläpfelsäure (loc. cit.) auffassten.

Nachstehend theilen wir die Ergebnisse der weiter geführten Untersuchung mit.

Der Dibenzoyläthylendicarbonsäureester kann in zwei raumisomeren Formen auftreten.

I. *cis*-Form = $\begin{matrix} C_6H_5.CO.C.CO_2.C_2H_5 \\ H_6C_5CO.C.CO_2.C_2H_5 \end{matrix}$

II. *trans*-Form = $\begin{matrix} C_6H_5.CO.C.CO_2.C_2H_5 \\ C_2H_5.O_2C.C.CO.C_6H_5. \end{matrix}$

In der That gelang es uns, den in der erwähnten Mittheilung beschriebenen Ester durch Erhitzen für sich oder in geeigneten Lö-

[1]) Ausser den früheren Erklärungsversuchen — der Michael'schen Additionshypothese u. s. w. — vergleiche man noch die kürzlichen Ausführungen von W. Wislicenus, Ann. d. Chem. 312, 52.

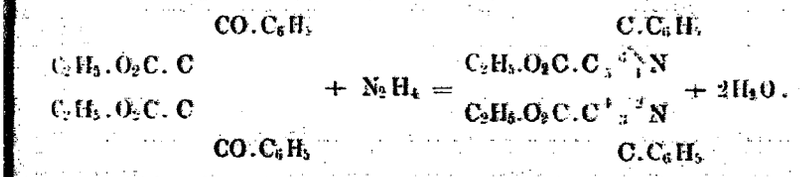
[2]) Diese Berichte 30, 1991. [3]) Diese Berichte 18, 2636.

sungsmitteln in eine höher schmelzende Substanz von der gleichen Zusammensetzung überzuführen. Eine tiefer greifende Veränderung konnte hierbei nicht stattgefunden haben, da beide Ester durch Reduction in den Knorr'schen β-Dibenzoylbernsteinsäureester[1] übergehen. Den beiden Dibenzoyläthylendicarbonsäureestern müssen daher die beiden vorstehend angeführten Formeln I und II zugeschrieben werden.

Die Entscheidung darüber, welche der beiden Formeln dem einen oder dem anderen Ester zukommt, ergab sich aus Versuchen, die Diketonnatur der beiden Körper festzustellen. Während die gebräuchlichen Ketonreagentien — Phenylhydrazin und Hydroxylamin — mit den Estern in wenig glatter Weise reagirten, sodass die Darstellung eines Dihydrazons und Dioxims misslang, führte die Anwendung von Hydrazinhydrat zum Ziel.

Die Einwirkung des Letzteren auf die beiden Ester führt zum 3,6-Diphenylpyridazin-4,5-dicarbonsäureester, vollzieht sich aber, je nach Wahl des Esters, mit sehr ungleicher Leichtigkeit. Während die von Härtel und dem Einen von uns als Dibenzoylfumarsäureester bezeichnete Substanz eine sehr gute Ausbeute an Pyridazinderivat ergiebt, geht die Reaction bei dem durch Umlagerung entstandenen Ester nur träge und mit geringer Ausbeute vor sich.

Die maleïnoïde Form des Esters (Formel I, s. o.) stellt nun entschieden für die bei Einwirkung des Hydrazinhydrates stattfindende Ringschliessung die begünstigte Configuration dar:



während der Entstehung des Pyridazinringes aus dem fumaroïden Ester erst eine Umlagerung in die maleïnoïde Form vorangehen muss, die aber unter den gewählten Versuchsbedingungen nur zum geringen Theil eintritt und daher auch nur zu einer partiellen Umwandlung in den Pyridazinester führt.

Demnach kommt dem von Härtel und dem Einen von uns beschriebenen Ester (fälschlich als Dibenzoylfumarsäureester bezeichnet) die Formel I des Dibenzoylmaleïnsäureesters (*cis*-Dibenzoyläthylendicarbonsäureesters) zu. Der aus diesem durch Umlagerung entstandene Körper ist der wirkliche Dibenzoylfumarsäureester (*trans*-Dibenzoyläthylendicarbonsäureester, Formel II).

[1] Ann. d. Chem. 293, 74.

Durch Verseifung der beiden Ester hofften wir zu den entsprechenden freien Dicarbonsäuren zu gelangen.

Behandelt man Dibenzoylmaleïnsäureester bei Zimmertemperatur mit alkoholischem Kali, so scheidet sich ein Salz aus, das der Hauptsache nach aus dibenzoylmaleïnsaurem Kalium besteht, da das daraus dargestellte Silbersalz durch Behandlung mit Jodäthyl ein Gemisch giebt, das überwiegend aus dem ursprünglichen Ester neben wenig fumaroïdem Ester besteht.

Wird das vorstehend erwähnte Kaliumsalz in Wasser gelöst und angesäuert, so fällt eine ölige Säure aus, die nach kurzer Zeit krystallinisch wird und hierbei in die schon von Härtel und dem Einen von uns beschriebene Dibenzoyläpfelsäure (l. c.) übergeht. Die ölig ausfallende Säure ist voraussichtlich Dibenzoylmaleïnsäure, welche wir aber ihrer leichten Veränderlichkeit wegen bis jetzt nicht in reiner Form zu isoliren vermochten. Aus den Mutterlaugen von dem durch Verseifung des Esters erhaltenen dibenzoylmaleïnsauren Kalium krystallisirt nach einiger Zeit ein von diesem verschiedenes Salz aus, das beim Ansäuern seiner wässrigen Lösung sofort eine Fällung von Dibenzoyläpfelsäure gab. Dasselbe Salz entsteht mit fast quantitativer Ausbeute durch Verseifung des Dibenzoylfumarsäureesters und ist dibenzoylfumarsaures Kalium, da es über das Silbersalz bei Behandlung mit Aethyljodid wieder in den reinen Dibenzoylfumarsäureester zurückgeführt werden kann.

Wie erwähnt, liefert dibenzoylfumarsaures Kalium beim Ansäuern seiner wässrigen Lösung sofort Dibenzoyläpfelsäure.

Die freie Dibenzoylfumarsäure ist daher bei Gegenwart von Wasser nicht existenzfähig, sondern addirt sofort die Elemente des Wassers.

$$\begin{matrix} C_6H_5.CO.C.CO_2H \\ \| \\ HO_2C.C.CO.C_6H_5 \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} OH \\ | \\ C_6H_5.CO.C.CO_2H \\ | \\ HO_2C.C.CO.C_6H_5 \\ | \\ H \end{matrix}$$

Ob der Dibenzoyläpfelsäure obige Raum-Formel oder die aus dieser durch nachträgliche Umlagerung entstehende, begünstigtere Configuration:

$$\begin{matrix} OH \\ | \\ C_6H_5.CO.C.CO_2H \\ | \\ C_6H_5.CO.C.H \\ | \\ CO_2H \end{matrix}$$

zugeschrieben werden muss, lässt sich nicht sicher entscheiden. Da die Säure beim Erhitzen und bei Gegenwart von Alkali (s. u.) leicht Wasser abspaltet, scheint uns die erstere Formel mehr Wahrschein-

lichkeit zu besitzen, wobei aber zu berücksichtigen ist, dass sich aus dem Verhalten der Salze nicht mit Sicherheit auch auf die Configuration der freien Säure schliessen lässt.

Während sich Dibenzoyl-Fumar- und -Maleïn-Säure nur in ihren Estern und Salzen beständig erweisen, existirt umgekehrt die Dibenzoyläpfelsäure nur in freiem Zustande.

Beim Versuche, dibenzoyläpfelsaures Kalium darzustellen, resultirte das schon erwähnte Kaliumsalz der Dibenzoylfumarsäure, das durch Ueberführung in den Ester identificirt werden konnte.

$$\begin{matrix} C_6H_5.CO.C.CO_2H \\ HO_2C.C.CO.C_6H_5 \\ H \end{matrix} + 2KHO = 3H_2O + \begin{matrix} C_6H_5.CO.C.CO_2K \\ \| \\ KO_2C.C.CO.C_6H_5 \end{matrix}$$

Der so leichte Uebergang der Dibenzoyläpfelsäure in dibenzoylfumarsaures Salz legte die Frage nahe, ob die Säure nicht als Dibenzoylfumarsäure mit 1 Mol. Krystallwasser aufzufassen sei. Ihr Verhalten in der Wärme spricht jedoch gegen diese Annahme, denn es gelingt nicht, das Wasser ohne tiefer greifende Zersetzung der Säure (Kohlensäure-Abspaltung, vgl. die folg. Mitthlg.) zu entfernen.

Dibenzoylmaleïnsäureester (*cis*-Dibenzoyläthylendicarbonsäureester). $\begin{matrix} C_6H_5.CO.C.CO_2.C_2H_5 \\ \| \\ C_6H_5.CO.C.CO_2.C_2H_5 \end{matrix}$

Darstellung und Eigenschaften dieses Esters sind in der eingangs erwähnten Mittheilung F. Härtel's und des Einen von uns beschrieben worden.

Beim Umkrystallisiren des Esters ist längeres Erhitzen der Lösungen über 70° zu vermeiden, da hierbei partielle Umlagerung in die *trans*-Form vor sich geht.

Die Ausbeute an Ester konnte bis auf 75 pCt. vom Gewichte des angewandten Dibenzoylbernsteinsäureesters gesteigert werden.

Dibenzoylmaleïnsäureester zeigt eine sehr charakteristische Farbenreaction. Uebergiesst man eine geringe Menge desselben mit concentrirter Schwefelsäure, so löst er sich darin mit orangegelber Farbe. Erwärmt man vorsichtig, so wird die Lösung erst dunkelgrün, dann tiefblau und schliesslich unter vorübergehender Aufhellung schön kirschroth. Erhitzt man weiter, so findet unter Zersetzung Braunfärbung statt. Beim Verdünnen mit Wasser verschwinden die Färbungen.

Die blaue und grüne Zwischenfarbe tritt nur beim reinen Ester auf. Die Lösung eines Gemisches aus gleichen Theilen *cis*- und *trans*-Ester in concentrirter Schwefelsäure geht beim Erwärmen von orangegelb direct in rothviolet über.

3-6-Diphenylpyridazin-4-5-dicarbonsäureester.



Dibenzoylmaleïnsäureester wurde in Eisessig gelöst, 50-procentiges Hydrazinhydrat in geringem Ueberschuss eingetragen und die gelbe Lösung ungefähr 10 Minuten rückfliessend gekocht. Auf Wasserzusatz fällt die neue Verbindung als rasch krystallinisch erstarrendes Oel aus, welches durch Krystallisation aus Alkohol in langen, farblosen, flachen Nadeln oder länglichen Blättchen vom Schmp. 127—128° erhalten wird. Die Substanz ist leicht löslich in heissem Alkohol, Essigester, Aether und Benzol.

Die Ausbeute betrügt 70—80 pCt. der theoretischen Menge.

0.1913 g Sbst.: 0.4925 g CO_2, 0.095 g H_2O. — 0.207 g Sbst.: 14 ccm N (13°, 720 mm). — 0.1941 g Sbst.: 13.5 ccm N (17°, 721 mm). — 0.2401 g Sbst.: 16 ccm N (11°, 726 mm).

$C_{22}H_{20}N_2O_4$. Ber. C 70.21, H 5.31, N 7.45.
Gef. » 70.21, » 5.52, » 7.56, 7.65, 7.58.

Auch durch Erhitzen des Dibenzoylmaleïnsäureesters mit Hydrazinhydrat und Alkohol auf 100° im Einschmelzrohr wurde das Pyridazinderivat in guter Ausbeute erhalten.

Die Einwirkung des Hydrazins auf den Ester vollzieht sich übrigens, wenn auch langsamer, schon bei Zimmertemperatur, wenn man die alkoholische Lösung des Esters mit salzsaurem Hydrazin und Natriumacetat versetzt. Bei Anwendung kleiner Mengen ist die Reaction nach 24 Stunden beendigt.

Diphenylpyridazindicarbonsäure, $(C_6H_5)_2C_4N_2(CO_2H)_2$.

Der Pyridazinester wurde in Alkohol gelöst und etwas mehr als die berechnete Menge alkoholisches Kali (2½ Mol.) hinzugegeben. Nach kurzem Erhitzen auf dem Wasserbade verwandelte sich die Flüssigkeit in einen Krystallbrei des sich in feinen, weissen Nadeln abscheidenden Kaliumsalzes der Diphenylpyridazindicarbonsäure, dadurch Filtriren und Waschen mit absolutem Alkohol von der Mutterlauge getrennt wurde. Aus der wässrigen Lösung des Salzes fällt die Säure beim Ansäuern krystallinisch aus. Sie krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen, langen Nadeln, die 2 Moleküle Krystallalkohol enthalten, den sie schon beim Liegen an der Luft theilweise, rasch und vollständig beim Erhitzen auf 100° abgeben.

0.5567 g Sbst.: 0.123 g Trockenverlust.

$C_{18}H_{12}N_2O_4 + 2\,C_2H_5.OH$. Ber. $C_2H_5.OH$ 22.25. Gef. $C_2H_5.OH$ 22.09.

Die alkoholfreie Säure ist schwach gelblich gefärbt, leicht löslich in Aether und Alkohol, sehr schwer löslich in Wasser und schmilzt bei 202° unter Zersetzung.

0.2051 g Sbst.: 0.5096 g CO_2, 0.0714 g H_2O. — 0.1198 g Sbst.: 9.3 ccm N (13°, 732 mm).

$C_{18}H_{12}N_2O_4$. Ber. C 67.50, H 3.75, N 8.75.
Gef. » 67.76, » 3.86, » 8.83.

Das Kaliumsalz $C_{18}H_{10}N_2O_4K_2$, wurde sowohl durch Verseifung des Esters, als auch aus der freien Säure mit alkoholischem Kali dargestellt. Es ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt daraus auf Zusatz von Alkohol in langen, weissen, seideglänzenden Nadeln.

0.2817 g Sbst.: 0.1181 g K_2SO_4.

$C_{18}H_{10}N_2O_4K_2$. Ber. K 19.69. Gef. K 20.01.

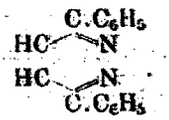
Silbersalz, $C_{18}H_{10}N_2O_4Ag_2$. Durch Umsetzung des K-Salzes mit Silbernitrat in wässriger Lösung dargestellt, wird es in Form eines weissen, in Wasser sehr schwer löslichen, aus mikroskopischen Nädelchen bestehenden Niederschlages erhalten, der nicht sehr lichtbeständig ist.

0.4829 g Sbst.: 0.2578 g AgCl.

$C_{18}H_{10}N_2O_4Ag_2$. Ber. Ag 40.44. Gef. Ag 40.17.

Die wässrige Lösung des Kaliumsalzes giebt mit Kupfersulfat nach kurzer Zeit einen aus feinen, hellblauen Nädelchen zusammengesetzten Niederschlag. Zusatz von Eisenchlorid erzeugt eine gelbbraune, amorphe Fällung; Kobaltnitrat bewirkt erst nach einiger Zeit Abscheidung von langen, glänzenden, hellrosa gefärbten Nadeln.

3-6-Diphenylpyridazin,



Wird Diphenylpyridazindicarbonsäure über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so spaltet sie sich z. Th. in Diphenylpyridazin und Kohlensäure. Die Ausbeute an freier Base lässt jedoch zu wünschen übrig. Weit glatter vollzieht sich die Spaltung bei 8 — 10-stündigem Erhitzen der Säure mit der 10-fachen Menge 5-procentiger Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr [1]). Das Diphenylpyridazin ist als Chlorhydrat in der dunkelgefärbten Flüssigkeit enthalten und wird durch Kaliumcarbonat in Freiheit gesetzt. Zur Reinigung wurde das Rohproduct in alkokolischer Lösung mit Thierkohle gekocht und mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Wir erhielten so die Base in farblosen, perlmutterglänzenden, grossen Blättern vom Schmp. 221—

[1]) Täuber, diese Berichte 28, 454.

222°, die sich schwer in Alkohol, garnicht in Wasser lösen und unzersetzt sublimiren.

0.1781 g Sbst.: 0.5386 g CO_2, 0.0863 g H_2O. — 0.1403 g Sbst.: 14.8 ccm N (11.5°, 731 mm).

$C_{16}H_{12}N_2$. Ber. C 82.75, H 5.17, N 12.06.
Gef. » 82.47, » 5.37, » 12.06.

Das Diphenylpyridazin ist eine schwache Base, deren Salze nur bei Gegenwart überschüssiger Säure beständig sind. Zusatz von Wasser bewirkt Dissociation. Das Chlorhydrat scheidet sich aus concentrirter salzsaurer Lösung in feinen, verfilzten, schwach gelblichen Nadeln aus, die beim Liegen an der Luft die Salzsäure vollständig wieder abgeben. Goldchlorid erzeugt in der salzsauren Lösung der Base Fällung von feinen, gelben Nadeln eines Goldsalzes, das ebenfalls keine constante Zusammensetzung besitzt und dessen Goldgehalt beim Auswaschen stetig abnimmt. Das gleiche Verhalten zeigt das hellbräunlich gefärbte Platinsalz.

Reduction des Dibenzoylmaleïnsäureesters.

Wie eingangs erwähnt, reagirt der Ester mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin unter Bildung amorpher Substanzen. Aus dem Einwirkungsproduct von Hydroxylamin auf den Ester konnte zwar neben viel rothem Harz eine krystallisirte, bei 102° schmelzende Substanz erhalten werden, deren Menge aber nicht einmal für eine Analyse ausreichte. Einen etwas unerwarteten Verlauf nahm die Einwirkung von Methylphenylhydrazin auf den Ester. Als äquimolekulare Mengen der beiden Substanzen einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt wurden, machte sich Gasentwickelung bemerkbar, die nach ungefähr ¼ Stunde wieder aufhörte. Beim Verdünnen der Masse mit Alkohol schieden sich aus der rothen Lösung Krystalle ab, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wurden und dann bei 128 — 130° schmolzen. Sie erwiesen sich stickstofffrei und konnten mit dem β-Dibenzoylbernsteinsäureester durch äussere Eigenschaften, Analyse und Ueberführung in den bei 152° schmelzenden Diphenylpyrroldicarbonsäureester identificirt werden.

0.2275 g Sbst.: 0.5754 g CO_2, 0.1206 g H_2O.

$C_{22}H_{22}O_6$. Ber. C 69.1, H 5.75.
Gef. » 68.97, » 5.89.

Das Methylphenylhydrazin hatte somit reducirend auf den Ester eingewirkt.

Verseifung des Dibenzoylmaleïnsäureesters.

10 g des Esters wurden in absolutem Alkohol gelöst und die erkaltete Lösung mit 39 g 10-procentigem, alkoholischem Kali gemischt, wobei sich die klare Lösung intensiv gelb färbte. Nach ungefähr

1 Stunde hatte sich ein Kaliumsalz in kleinen, weissen Blättchen abgeschieden, das auf dem Filter gesammelt und durch Waschen mit Alkohol und Aether von anhängender Mutterlauge befreit wurde.

0.2711 g Sbst.: 0.1155 g K_2SO_4.

$C_{18}H_{10}O_8K_2$. Ber. K 19.55. Gef. K 19.12.

Ein Theil des Salzes wurde in Wasser, von dem es leicht aufgenommen wird, gelöst und mit Silberlösung versetzt. Es schied sich das Silbersalz als mikrokrystallinischer Niederschlag ab, der sich auch in heissem Wasser fast garnicht löste und sich am Licht allmählich dunkel färbte.

0.229 g Sbst.: 0.3335 g CO_2, 0.0462 g H_2O. — 0.1766 g Sbst.: 0.079 g Ag.

$C_{18}H_{10}O_8Ag_2$. Ber. C 40.14, H 1.85, Ag 40.14.
Gef. » 39.72, » 2.21, » 40.14.

Das Silbersalz wurde mit Jodäthyl in geringem Ueberschuss übergossen, wobei rasch Umsetzung eintrat. Das überschüssige Jodäthyl wurde durch gelindes Erwärmen verflüchtigt und der Rückstand mit Aether digerirt. Die vom Jodsilber abfiltrirte, ätherische Lösung lieferte als Rückstand ein krystallinisch erstarrendes Oel, aus dem wir den Ester nach dem Umkrystallisiren in farblosen, bei 72 — 73° schmelzenden Krystallen erhielten. Mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, gab er die charakteristische Farbenreaction des Dibenzoylmaleïnsäureesters, wenn auch etwas weniger scharf als die ganz reine Verbindung.

Dieses Verhalten und der etwas niedrigere Schmelzpunkt weisen auf eine geringe Beimengung von fumaroïdem Ester hin. Die Menge des Letzteren kann jedoch nicht bedeutend sein, da, wie wir uns durch einen Versuch überzeugten, ein Gemisch gleicher Theile der beiden Ester beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure die für den Maleïnsäureester charakteristischen Zwischenfarben Grün und Blau nicht mehr zeigte. Demnach besteht auch das durch Verseifung des Esters entstandene Salz aus einem Gemisch von überwiegend dibenzoylmaleïnsaurem Kalium neben wenig dibenzoylfumarsaurem Kalium.

Die Darstellung der freien Dibenzoylmaleïnsäure in reiner Form ist uns bis jetzt nicht gelungen. Säuert man die wässrige Lösung des Kaliumsalzes an, so scheidet sich ein Oel ab, das voraussichtlich die gesuchte Säure darstellt, sich aber bald unter Wasseraufnahme in die krystallinische Dibenzoyläpfelsäure umwandelt.

Aus der alkoholischen Mutterlauge von dem durch Verseifung des Esters gewonnenen dibenzoylmaleïnsauren Kalium krystallisiren nach längerem Stehen grosse, flache Nadeln eines Kaliumsalzes, das sich identisch erwies mit dem bei Verseifung des Dibenzoylfumarsäureesters ausschliesslich entstehenden Kaliumsalz der Dibenzoylfumarsäure (s. u.). Beim Ansäuern der wässrigen Lösung dieses Salzes

fällt sofort Dibenzoyläpfelsäure aus. Die letzten Mutterlaugen von der Verseifung lieferten geringe Mengen von Benzoësäure und einem nach Aethylbenzoat riechenden Oel, das nicht näher untersucht wurde.

Bei der Verseifung des Dibenzoylmaleïnsäureesters entstehen somit die Kaliumsalze der *cis*- und *trans*-Säure neben einander.

Dibenzoylfumarsäureester (*trans*-Dibenzoyläthylendicarbonsäureester).

$$C_6H_5.CO.C.CO_2.C_2H_5$$
$$\vdots$$
$$C_2H_5.O_2C.C.CO.C_6H_5$$

Wie schon angeführt wurde, geht der Dibenzoylmaleïnsäureester beim Erhitzen in die fumaroïde Form über. Sehr glatt vollzieht sich die Umlagerung durch einstündiges Erhitzen des Esters mit der 3—4-fachen Menge Anilin bei der Temperatur des siedenden Wasserbades. Da sich der Zutritt von Luft schädlich erweist — es werden dadurch aus dem Anilin harzige Producte gebildet —, so erhitzt man die Mischung zweckmässig in geschlossenen Gefässen (Druckflaschen). Zur Isolirung des umgelagerten Esters wurde das Anilin nach dem Erkalten mit verdünnter Salzsäure gelöst und das sich krystallinisch abscheidende Reactionsproduct unter Zusatz von Thierkohle aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Nach zweimaligem Umkrystallisiren wurde der neue Ester rein in gut ausgebildeten, farblosen Prismen vom Schmp. 87—88° erhalten, die dem triklinen System angehören. Er ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroïn, leicht löslich in fast allen anderen, gebräuchlichen, organischen Lösungsmitteln. Aus Benzol krystallisirt er in rautenförmigen Krystallen, die Krystallbenzol enthalten, aber an der Luft rasch verwittern. Im Allgemeinen erweist sich der fumaroïde Ester etwas schwerer löslich als die *cis*-Form. Die Ausbeute ist quantitativ.

0.1825 g Sbst.: 0.4634 g CO_2, 0.0901 g H_2O.

$C_{22}H_{20}O_6$. Ber. C 69.47, H 5.26.
Gef. » 69.25, » 5.48.

Man kann den Dibenzoylfumarsäureester auch durch längeres Erhitzen der maleïnoïden Modification für sich oder in alkoholischer Lösung im Einschmelzrohr auf 100° erhalten. Die Umlagerung ist jedoch hierbei keine vollständige. So wurde z. B. nach der letzten Methode ein Product gewonnen, das nach einmaligem Umkrystallisiren den Schmp. 65° zeigte.

Reiner Dibenzoylfumarsäureester löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit schwach gelblicher Farbe, die beim Erwärmen in Rothviolet übergeht. In der concentrirten schwefelsauren Lösung hält sich diese Färbung tagelang; auf Zusatz von Wasser verschwindet sie sofort.

Durch diese Farbenreaction unterscheidet sich der *trans*-Ester scharf von der *cis*-Form, bei welcher vor dem Uebergang in Roth die grüne und blaue Zwischenfarbe auftreten.

Dibenzoylfumarsäureester und Hydrazinhydrat.

Hydrazinhydrat wirkt auf den fumaroïden Ester nur schwierig ein, entsprechend der für die Ringschliessung weniger günstigen Configuration des Letzteren. Als genau unter den beim maleïnoïden Ester angegebenen Versuchsbedingungen die Componenten in Eisessiglösung 10 Minuten erhitzt wurden, schied sich beim Eingiessen in Wasser ein Oel ab, das nach eintägigem Stehen noch flüssig blieb. Es wurde nun mit dem doppelten Volumen Alkohol gemischt, worauf sich nach 2 Tagen Krystalle abschieden, die bei 98° schmolzen.

Die Ausbeute an diesem Rohproduct beträgt höchstens 30 pCt. vom Gewicht des angewandten Esters. Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol wurde die Verbindung in farblosen, bei 127—128° schmelzenden Nadeln erhalten, die sich als identisch mit Diphenylpyridazindicarbonsäureester erwiesen.

0.214 g Sbst.: 14.6 ccm N (15°, 726).

$C_{22}H_{20}N_2O_4$. Ber. N 7.45. Gef. N 7.64.

Reduction des Dibenzoylfumarsäureesters.

Ebenso wie auf den *cis*-Ester wirkt Methylphenylhydrazin auch auf die fumaroïde Modification reducirend ein unter Bildung von β-Dibenzoylbernsteinsäureester. Die Ausführung des Versuchs geschah in der schon angegebenen Weise.

Das Reductionsproduct wurde durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, war völlig frei von Stickstoff und schmolz bei 129°.

0.2094 g Sbst.: 0.5304 g CO_2, 0.1103 g H_2O.

$C_{22}H_{22}O_6$. Ber. C 69.10, H 5.75.

Gef. » 69.09, » 5.89.

Die Behandlung des Dibenzoylfumarsäureesters mit Phenylhydrazin führt zu amorphen, harzigen Producten.

Verseifung des Dibenzoylfumarsäureesters.

Eine alkoholische Lösung von 10 g des Esters wurde mit 39 g 10-procentigem, alkoholischem Kali bei Zimmertemperatur gemischt. Die Lösung färbt sich erst dunkelgelb, nach kurzer Zeit geht die Farbe in hellgelb über, zugleich beginnt die Krystallisation des sich in weissen Nadeln ausscheidenden Kaliumsalzes. Das durch Waschen mit Alkohol und Aether von der Mutterlauge getrennte Salz, in wenig Wasser gelöst und mit Alkohol bis zur beginnenden Trübung versetzt, krystallisirte in schönen, weissen, flachen Nadeln oder länglichen Blättern, die Krystallalkohol enthalten, den sie beim Auf-

bewahren im Exsiccator rasch abgeben. Das Salz ist reines **dibenzoylfumarsaures Kalium**, wie aus seiner Ueberführung in den ursprünglichen Ester (s. u.) hervorgeht.

Die Ausbeute ist quantitativ.

0.2872 g Sbst.: 0.1233 g K_2SO_4. — 0.2243 g Sbst.: 0.0959 g K_2SO_4.

$C_{18}H_{10}O_6K_2$. Ber. K 19.55. Gef. K 19.26, 19.17.

Das **Silbersalz**, $C_{18}H_{10}O_6Ag_2$, wurde aus der wässrigen Lösung des Kaliumsalzes in Form eines schwach gelblichen Niederschlages erhalten, der sich unter dem Mikroskop als ein Haufwerk zugespitzter Prismen darstellte.

0.3571 g Sbst.: 0.1428 g Ag.

$C_{18}H_{10}O_6Ag_2$. Ber. Ag 40.14. Gef. Ag 39.99.

Durch Behandlung des Silbersalzes mit Jodäthyl wurde Dibenzoylfumarsäureester mit fast quantitativer Ausbeute zurückgewonnen.

0.2152 g Sbst.: 0.5485 g CO_2, 0.1066 g H_2O.

$C_{22}H_{20}O_6$. Ber. C 69.47, H 5.26.

Gef. » 69.52, » 5.53.

Bei der Verseifung des Esters entsteht somit ausschliesslich dibenzoylfumarsaures Salz.

Dibenzoyläpfelsäure, $C_6H_5.CO.\overset{OH}{\overset{|}{C}}.CO_2H$ / $HO_2C.\overset{H}{\overset{|}{C}}.CO.C_6H_5$.

Wird die wässrige Lösung des dibenzoylfumarsauren Kaliums angesäuert, so trübt sich die Flüssigkeit milchig, verwandelt sich aber sofort in einen Krystallbrei von Dibenzoyläpfelsäure. Die Ausbeute an Säure ist quantitativ. Einige Eigenschaften dieser Verbindung sind schon in der erwähnten Mittheilung von **Paal** und **Härtel** (l. c.) angegeben worden. Mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, giebt die Säure die schöne rothviolette Farbenreaction, die auch der Dibenzoylfumarsäureester zeigt. Die Säure ist löslich in Aether, Alkohol, Eisessig, Essigester, fast unlöslich in Chloroform, Benzol und Ligroïn.

0.179 g Sbst.: 0.4136 g CO_2, 0.0707 g H_2O.

$C_{18}H_{12}O_7$. Ber. C 63.16, H 4.09.

Gef. » 63.11, » 4.38.

Wie schon eingangs erwähnt, gelingt es nicht, Salze der Dibenzoyläpfelsäure darzustellen. Die feingepulverte Säure wurde in Wasser suspendirt und in der Kälte die berechnete Menge Normal-Kalilauge zugegeben. Es trat langsam vollständige Lösung ein. Auf Zusatz von Silbernitrat fiel ein weisser, mikrokrystallinischer Niederschlag aus, der sich als **dibenzoylfumarsaures Silber** erwies.

0.3568 g Sbst.: 0.1429 g Ag.

$C_{18}H_{10}O_6Ag_2$. Ber. Ag 40.14. Gef. Ag 40.05.

Dibenzoyläpfelsaures Silber würde 38.85 pCt. Silber enthalten. Aus obigem Silbersalz konnte durch Behandlung mit Aethyljodid Dibenzoylfumarsäureester mit quantitativer Ausbeute zurückgewonnen werden.

Der Umstand, dass es nicht gelang, dibenzoyläpfelsaure Salze darzustellen, erweckte in uns die Vermuthung, dass in der Verbindung die 1 Mol. Krystallwasser enthaltende Dibenzoylfumarsäure vorliegen könnte. Dagegen spricht jedoch, dass sich auch bei wiederholtem Umkrystallisiren der Säure aus wasserfreien Lösungsmitteln ihre Zusammensetzung nicht ändert und ferner ihr Verhalten in der Wärme. Eine abgewogene Menge der Säure wurde 3 Stdn. in vacuo auf 100° erhitzt. Die Gewichtsabnahme betrug 1.63 pCt. vom Gewicht der angewandten Substanz, während sich für eine Säure, $C_{18}H_{12}O_6 + H_2O$, 5.26 pCt. Wasserverlust berechnen. Nach dem Erhitzen konnte auch festgestellt werden, dass theilweise eine tief eingreifende Zersetzung stattgefunden hatte. Als dann das Erhitzen auf 100° im Vacuum weitere 7 Stdn. fortgesetzt worden war, hatte die Säure um 15.36 pCt. an Gewicht abgenommen. Zugleich war sie zum grössten Theil zersetzt worden. Trotzdem liess sich aus dem Rückstand durch Krystallisation aus Essigester-Ligroïn ein Theil der Säure vollkommen unverändert zurückgewinnen. Dieses Verhalten spricht unseres Erachtens gegen die Annahme eines Krystallwassergehalts der Säure.

633. C. Paal und Heinrich Schulze: Ueber die beiden stereoisomeren symm. Dibenzoyläthylene.

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

(Eingegangen am 27. December.)

Wird Dibenzoyläpfelsäure (siehe die vorhergehende Mittheilung) über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so geht sie unter Abspaltung von Kohlensäure und Wasser in ein Gemisch zweier Substanzen über, die keine sauren Eigenschaften mehr zeigen und beide dieselbe empirische Zusammensetzung, der Formel C_8H_6O entsprechend, besitzen. Die in überwiegender Menge entstehende, niedriger schmelzende Verbindung liefert bei der Reduction Diphenacyl (*symm.* Dibenzoyläthan); die aus der Analyse abgeleitete Formel C_8H_6O ist daher zu verdoppeln:

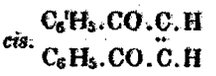
$$C_{16}H_{12}O_2 + 2H = C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CO.C_6H_5.$$

Ferner addirt die Substanz mit Leichtigkeit zwei Atome Brom unter Bildung einer gut krystallisirenden Verbindung $C_{16}H_{12}Br_2O_2$ und 1 Mol.

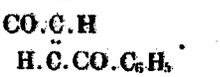
Anilin, wobei eine nicht basische Substanz $C_{22}H_{19}O_2N$ entsteht, aus welcher durch Kochen mit Eisessig unter Abspaltung von Anilin das Ausgangsmaterial regenerirt wird. Mit Hydrazinhydrat in Eisessig erwärmt, liefert die neue Verbindung das in der vorstehenden Mittheilung beschriebene 3.6-Diphenylpyridazin. Ihre chemische Constitution ergiebt sich aus der Bildungsweise und dem Verhalten gegen nascirenden Wasserstoff, Brom und Hydrazin. Die Substanz ist *symm.* Dibenzoyläthylen, $C_6H_5.CO.CH{:}CH.CO.C_6H_5$, der erste Repräsentant der ungesättigten γ-Diketone vom Typus R.CO. CH:CH.CO.R.

Der zweite, nur in geringer Menge entstehende isomere Körper giebt mit Hydrazinhydrat ebenfalls 3.6-Diphenylpyridazin und addirt auch Anilin. Das Additionsproduct ist identisch mit der aus dem Hauptproduct und Anilin entstehenden Substanz. Da aus Letzterer Dibenzoyläthylen zurückgewonnen werden kann, so ist damit auch ein Uebergang aus dem Nebenproduct in das Hauptproduct gegeben. Die beiden aus Dibenzoyläpfelsäure entstehenden Producte stellen daher die beiden raumisomeren Formen des Dibenzoyläthylens dar:

I. *cis*.

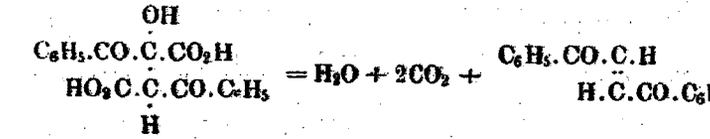


II. *trans*.

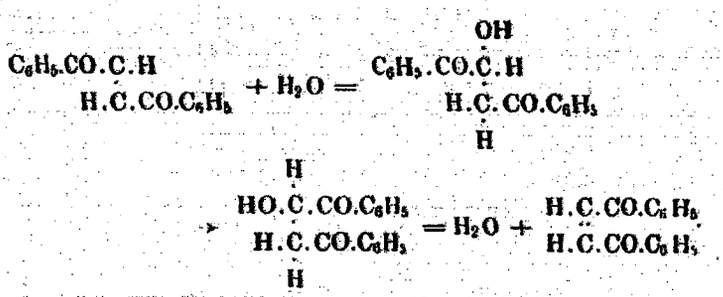


Da das in überwiegender Menge sich bildende Diketon mit Hydrazinhydrat erst in der Wärme und auch dann nur mit geringer Ausbeute 3.6-Diphenylpyridazin liefert, während das Isomere schon in der Kälte mit Hydrazin reagirt, so besitzt Letzteres die für die Ringbildung begünstigtere Configuration (Formel I), während dem Hauptproduct die Formel II zukommt.

Letztere Formel steht auch in Uebereinstimmung mit der Entstehung des Diketons aus Dibenzoyläpfelsäure:

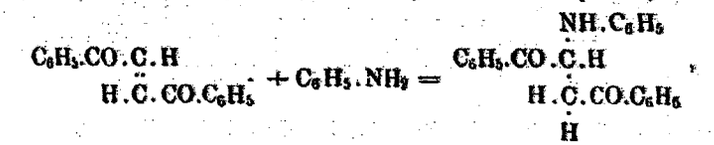


Dass daneben noch in geringer Menge auch das *cis*-Diketon gebildet wird, kann auf eine intermediär verlaufende Anlagerung der Elemente des Wassers an die *trans*-Form, Umlagerung und nachfolgende Wasserabspaltung zurückgeführt werden:



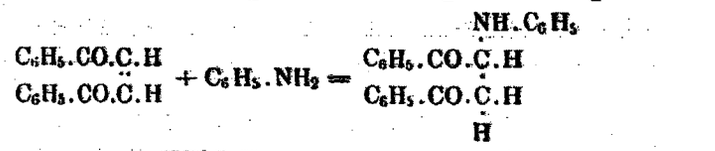
Ebenso lässt sich der Uebergang vom *cis*-Diketon über das Anilinadditionsproduct in *trans*-Dibenzoyläthylen unter der Annahme erklären, dass die Anilinverbindung **Anilidodiphenacyl** (Dibenzoylanilidoäthan) darstelle.

trans-Dibenzoyläthylen und Anilin geben Anilidodiphenacyl:

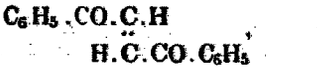


das bei Behandlung mit Essigsäure Anilin abspaltet unter Rückbildung des Diketons.

Die *cis*-Modification giebt mit Anilin ebenfalls ein Additionsproduct, das sich sofort in die stabilere, mit dem Additionsproduct aus der *trans*-Verbindung identische Configuration umlagert:



aus der, wie schon erwähnt, die fumaroïde Diketonmodification gewonnen werden kann.

trans-**Dibenzoyläthylen**, 

entsteht neben wenig der *cis*-Verbindung durch Erhitzen der Dibenzoyläpfelsäure. Der Process verläuft am glattesten bei möglichst raschem Erhitzen. Das die Säure enthaltende Kölbchen wurde daher in ein schon auf 166° vorgewärmtes Oelbad eingetaucht. Das Schmelzen der Säure erfolgt bei 157—158°, wobei unter Aufschäumen

Wasser und Kohlensäure entweichen. Nach dem Aufhören der Gasentwickelung lässt man erkalten, wobei die rothe Schmelze zu einer strahlig-krystallinischen Masse erstarrt, die aus möglichst wenig heissem Alkohol umkrystallisirt wird. Das *trans*-Dibenzoyläthylen krystallisirt in gelben Nadeln aus, während das als Nebenproduct vorhandene *cis*-Diketon in der Mutterlauge verbleibt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle wird Ersteres von geringen harzigen Beimengungen befreit. Die alkoholischen Mutterlaugen werden mit der von der ersten Krystallisation stammenden vereinigt und auf die cis-Verbindung verarbeitet (s. u.). Das *trans*-Dibenzoyläthylen krystallisirt in grossen, langen, intensiv gelb gefärbten, bei 111° schmelzenden Nadeln, die sich fast garnicht in Ligroïn, ziemlich schwer in Alkohol, leichter in Eisessig, Benzol und Essigester, sehr leicht in Chloroform lösen. Die Ausbeute beträgt 50 - 60 pCt. der theoretischen Menge.

0.1714 g Sbst.: 0.5119 g CO_2, 0.0809 g H_2O.

$C_{16}H_{12}O_2$. Ber. C 81.32, H 5.12.

Gef. » 81.46, » 5.27.

Reduction des *trans*-Dibenzoyläthylens.

Das Diketon wird in Eisessiglösung durch Zinkstaub rasch zu Diphenacyl (*symm.* Dibenzoyläthan) reducirt. Der Process ist beendigt, wenn die ursprünglich intensiv gelbe Lösung farblos geworden ist. Man filtrirt hierauf rasch vom Zinkstaub ab und fällt das Reductionsproduct durch Zusatz von Wasser in weissen, krystallinischen Flocken, die durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden. Die in weissen Nadeln krystallisirende Substanz zeigt alle Eigenschaften des Diphenacyls, nur der Schmelzpunkt wurde etwas niedriger, bei 142—143°, anstatt bei 144—145° gefunden. Die Ausbeute an reinem Product betrug 30—40 pCt. der Theorie.

0.1725 g Sbst.: 0.5082 g CO_2, 0.0941 g H_2O.

$C_{16}H_{14}O_2$. Ber. C 80.64, H 5.92.

Gef. » 80.36, » 6.10.

Mit Phenylhydrazin liefert die Verbindung das in weissen Nadeln krystallisirende Diphenylhydrazon[1]), welches sich bei 170° zu bräunen beginnt und bei 179° schmilzt.

trans-Dibenzoyläthylen und Hydrazinhydrat.

Das Diketon wurde in Eisessig gelöst, Hydrazinhydrat in geringem Ueberschuss zugegeben und einige Zeit erwärmt. Beim Erkalten und Verdünnen mit Wasser schieden sich gelbe, glänzende Blättchen ab, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle gereinigt wurden. Wir erhielten so farblose, bei

[1]) Diese Berichte 21, 3056.

221—222° schmelzende, längliche Blättchen, die sich in jeder Hinsicht mit dem in der vorstehenden Mittheilung beschriebenen 3.6-Diphenylpyridazin identisch erwiesen. Die Ausbeute betrug ungefähr 25 pCt. der theoretischen Menge.

0.1296 g Sbst.: 13.8 ccm N (14°, 736 mm).

$C_{16}H_{12}N_2$. Ber. N 12.06. Gef. N 12.12.

Dibenzoyläthylenbromid, $C_6H_5.CO.CHBr.CHBr.CO.C_6H_5$. (Dibenzoyldibromäthan),

entsteht durch Vermischen berechneter Mengen von *trans*-Dibenzoyläthylen und Brom, beide Componenten in Eisessig gelöst. Die Addition findet in der Kälte statt und geht rasch unter Entfärbung der Flüssigkeit vor sich. Nach kurzem Stehen beginnen weisse Kryställchen sich abzuscheiden, deren Menge stetig zunimmt. In der Mutterlauge bleibt nur ein unbedeutender Rest gelöst.

Das Dibromid ist auch in der Wärme ziemlich schwer in Alkohol, etwas leichter in Benzol, Eisessig und Chloroform löslich. Es krystallisirt in kleinen, weissen Prismen, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren bei 178° schmolzen. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

0.217 g Sbst.: 0.3855 g CO_2, 0.0623 g H_2O. — 0.1793 g Sbst.: 0.1688 g Ag Br.

$C_{16}H_{12}Br_2O_2$. Ber. C 48.48, H 3.05, Br 40.37.
Gef. » 48.46, » 3.21, » 40.09.

Dibenzoyl-anilido-äthan, $C_6H_5.CO.CH(NH.C_6H_5)CH_2.CO.C_6H_5$ (Anilidodiphenacyl.)

1 Theil *trans*-Dibenzoyläthylen wurde in der 15-fachen Menge frisch destillirten Anilins durch Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst. Die zuerst rothbraune Farbe der Lösung geht zuletzt in orangegelb über. Nach einer Viertelstunde ist die Reaction beendet. Man giesst die erkaltete Lösung in viel verdünnte Salzsäure, wobei das Additionsproduct als braungelbe, bald krystallinisch werdende Masse ausfällt, welche durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt wurde. Die Substanz krystallisirt in langen, dünnen, schwefelgelben Prismen vom Schmp. 138°, die sich fast garnicht in Ligroïn und Aether, schwer in Alkohol, leicht in Eisessig, Benzol und Chloroform lösen.

0.1767 g Sbst.: 0.5208 g CO_2, 0.0958 g H_2O — 0.1408 g Sbst.: 5.6 ccm N (18.5°, 736 mm).

$C_{22}H_{19}NO_2$. Ber. C 80.20, H 5.82, N 4.26.
Gef. » 80.39. » 6.06, » 4.43.

Wie eingangs bemerkt wurde, entsteht in gleicher Weise dasselbe Dibenzoylanilidoäthan auch aus dem nachstehend zu beschreibenden *cis*-Dibenzoyläthylen.

0.1453 g Sbst.: 5.8 ccm N (17°, 733 mm).

$C_{22}H_{19}NO_2$. Ber. N 4.26. Gef. N 4.46.

Das Anilidodiphenacyl zerfällt bei viertelstündigem Kochen mit der 15—20-fachen Menge Essigsäure in *trans*-Dibenzoyläthylen und Anilin. Es lässt sich somit das *cis*-Diketon über das Anilidodiphenacyl in *trans*-Dibenzoyläthylen überführen. Die Spaltung verläuft nicht sehr glatt; es entstehen harzige Nebenproducte, von denen das Diketon nur durch öfteres Umkrystallisiren und Behandlung mit Thierkohle befreit werden kann.

cis-Dibenzoyläthylen, $\begin{matrix} H.C.CO.C_6H_5 \\ H.C.CO.C_6H_5 \end{matrix}$

findet sich in den alkoholischen Mutterlaugen von der Darstellung und Reinigung des *trans*-Dibenzoyläthylens in geringer Menge. Die vereinigten Mutterlaugen wurden einige Zeit mit Thierkohle erwärmt und das Filtrat mit viel Wasser verdünnt. Die milchig getrübte Flüssigkeit, sammt der darin suspendirten Fällung mit Aether ausgeschüttelt, lieferte nach dem Abdestilliren des Extractionsmittels einen durch ein rothes Harz verunreinigten, krystallinischen Rückstand, der in wenig Benzol gelöst und mit Petroläther bis zur beginnenden Trübung versetzt wurde. Nach längerem Stehen schieden sich aus der Lösung büschelförmig angeordnete, feine, noch schwach gefärbte Nadeln der *cis*-Verbindung ab, die durch Krystallisation aus Alkohol in langen, seideglänzenden, farblosen Nadeln vom Schmp. 134° erhalten wurden. Die *cis*-Form ist in den meisten Lösungsmitteln leichter löslich als die *trans*-Modification. Die Ausbeute beträgt nur 6—7 pCt. der theoretischen Menge.

0.2063 g Sbst.: 0.6154 g CO_2, 0.1002 g H_2O.

$C_{16}H_{12}O_2$. Ber. C 81.32, H 5.12.
Gef. » 81.37, » 5.42.

Wird *cis*-Dibenzoyläthylen in Eisessig gelöst und in der Kälte mit Hydraziuhydrat in geringem Ueberschuss versetzt, so krystallisiren fast augenblicklich die charakteristischen, glänzenden, bei 221—222° schmelzenden Flitter des 3.6-Diphenylpyridazins aus. Die Reaction verläuft fast quantitativ.

Mit Anilin geht die *cis*-Verbindung, wie schon angegeben ist, in Anilidodiphenacyl (s. o.) über. Ferner verbindet sie sich mit Brom und giebt damit ein gut krystallisirendes Dibromid, das aus Mangel an Material noch nicht näher untersucht werden konnte.

634. Ludwig Knorr und Paul Rabe: Ueber das Auftreten von Zwischenproducten bei der Synthese von Pyrrolen aus 1.4-Diketonen.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 31. December.)

Die 1.4-Diketone liefern bekanntlich mit Ammoniak und primären Aminbasen äusserst leicht und glatt Pyrrolderivate[1]). Diese Pyrrolbildung erfolgt ebenso leicht in essigsaurer wie in wässriger oder ätherischer Lösung.

Bei der Einwirkung von Ammoniak auf 1.3-Diketone kann dagegen eine Ringschliessung nicht erzielt werden. Das Acetylaceton giebt z. B. nach den Angaben von Combes[2]) mit ätherischem Ammoniak ein Additionsproduct, das spielend leicht unter Verlust eines Moleküls Wasser in Aminopentenon übergeht.

$$CH_3.C(OH).CH_2.CO.CH_3 \qquad CH_3.C{:}CH.CO.CH_3$$
$$NH_2 \qquad\qquad NH_2$$

Beide Verbindungen werden ausserordentlich leicht, z. B. schon beim Erwärmen mit Wasser, in Acetylaceton und Ammoniak gespalten.

Sehr merkwürdig ist das Verhalten der 1.5-Diketone gegen Ammoniak. Während Methylenbisacetessigester und Methylenbisacetylaceton nach den Untersuchungen von Knoevenagel[3]) und von Scholtz[4]) spielend in Dihydropyridinderivate übergeführt werden, konnte Hantzsch[5]) diese Reaction mit dem Benzylidenbisacetessigester nicht erzwingen. Ebensowenig liefert nach den Erfahrungen Rabe's[6]) der Aethylidenbisacetessigester mit Ammoniak ein Pyridinderivat. Diese 1.5-Diketone verhalten sich dem Acetylaceton analog, indem sie mit Ammoniak Aminoketone geben.

Es schien uns interessant zu untersuchen, ob bei der Bildung von Pyrrolderivaten aus 1.4-Diketonen sich Aminoketone als Zwischenproducte nachweisen lassen. In der That konnten wir durch Einwirkung von Ammoniak auf die ätherische Lösung des Diacetbernsteinsäureesters in der Kälte ein solches Zwischenproduct nach der Gleichung

$$C_{12}H_{18}O_6 + NH_3 = C_{12}H_{19}O_5N + H_2O$$

gewinnen. Dasselbe geht allmählich von selbst, rascher beim Erwärmen oder Auflösen in heissem Alkohol oder Eisessig unter Verlust eines

[1]) L. Knorr, diese Berichte 17, 2864; 18, 300, 1558; 19, 46. Paal, diese Berichte 18, 368, 2254.

[2]) Diese Berichte 21, Ref. 82; 26, Ref. 290.

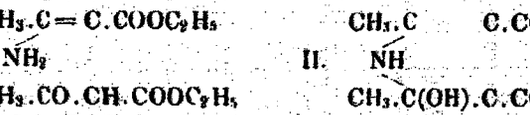
[3]) Ann. d. Chem. 281, 95.

[4]) Diese Berichte 30, 2296. [5]) Diese Berichte 18, 2585.

[6]) Siehe die beiden folgenden Abhandlungen.

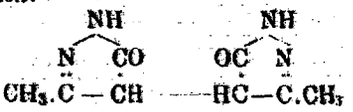
zweiten Moleküls Wasser in den 2.5-Dimethylpyrrol-3.4-dicarbonsäureester über.

Es kommen für das Zwischenproduct $C_{12}H_{19}O_5N$ die beiden Formeln



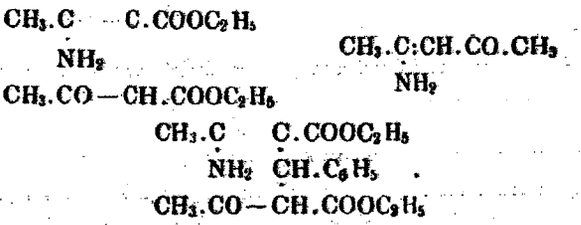
in Betracht. Beide Auffassungen erklären gleich gut den leichten Uebergang der Verbindung in den Dimethylpyrroldicarbonsäureester.

Die nähere Untersuchung hat nun ergeben, dass die erste Auffassung richtig ist. Die Substanz wird durch kalte Natronlauge unter Ammoniakabspaltung zerlegt und reagirt mit Hydrazinhydrat, ebenso wie der Diacetbernsteinsäureester selbst[1]), unter Bildung von Bis-3-methylpyrazolon:



Daraus geht hervor, dass der Fünfring in dem Zwischenproducte noch nicht vorhanden ist.

Das Zwischenproduct entspricht demnach vollkommen den aus Acetylaceton sowie aus Benzylidenbisacetessigester[2]) u. s. w. gewonnenen Ammoniakderivaten



Experimentelles.

2-*Aminohexen-(2)-on(5)-dicarbonsäureäthylester (3.4)*.

In eine Emulsion von β-Diacetbernsteinsäureester in der zehnfachen Menge absoluten Aethers wurde unter Abkühlung auf 0° trocknes Ammoniakgas eingeleitet. Der Ester ging zunächst in Lösung; dann schied sich der Aminohexenondicarbonsäureester in derben, gut ausgebildeten Krystallen ab.

[1]) Eidam, Inaug.-Dissert. Jena 1893. — Curtius, Journ. für prakt. Chem. [2] 50, 519.

[2]) Man vergleiche die beiden folgenden Abhandlungen.

0.2124 g lufttrockner Sbst.: 0.4364 g CO_2, 0.1391 g H_2O. — 0.2388 g Sbst.: 10.8 ccm N (8°, 750 mm).

$C_{12}H_{19}O_5N$. Ber. C 56.03, H 7.39, N 5.45.
Gef. » 56.04, » 7.28, » 5.39.

Die Verbindung verliert im Verlauf von 14—20 Tagen beim Liegen an der Luft oder im Vacuum über Schwefelsäure, rascher beim Erwärmen 1 Mol. Wasser unter Verwandlung in den *2.5-Dimethylpyrrol-3.4-dicarbonsäureester*. Sie zeigt deshalb unscharf den Schmelzpunkt dieses Esters.

Wasserverlust beim Liegen an der Luft. 0.2660 g Sbst.: 0.0179 g H_2O.
$C_{12}H_{19}O_5N$. Ber. H_2O 7.00. Gef. H_2O 6.73.

Ebenso geht der Aminohexenondicarbonsäureester beim Auflösen in heissem Eisessig oder heissem Alkohol oder in verdünnten Mineralsäuren in das Pyrrolderivat über.

Beim Uebergiessen mit starker Natronlauge zerfällt er, wie oben schon erwähnt, unter Abgabe von Ammoniak.

Erwärmen mit Hydrazinhydrat führt ihn in *Bis-3-methylpyrazolon* über.

0.1235 g Sbst.: 31.5 ccm N (18°, 747 mm).
$C_8H_{10}O_2N_4$. Ber. N 28.87. Gef. N 28.95.

Es ist vielleicht nicht überflüssig zu erwähnen, dass der Dimethylpyrroldicarbonsäureester weder mit Natronlauge Ammoniak abspaltet, noch mit Hydrazinhydrat in Bismethylpyrazolon übergeführt werden kann.

631. Paul Rabe: Ueber isomere Ammoniakderivate des Benzylidenbisacetessigesters.

(Benzyliden-acetessigester-β-aminocrotonsäureester oder Phenyl-Aminoheptenondicarbonsäureester.)

(Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Jena.)

(Eingegangen am 31. December.)

Aus Gründen, welche später an anderer Stelle erörtert werden sollen, habe ich das Studium der Einwirkung von Ammoniak auf die drei stereoisomeren Benzylidenbisacetessigester[1]) in Angriff genommen. Von einem dieser isomeren Ester, dem β_1-Ester vom Schmp. 150°, hat schon Hantzsch[2]) im Jahre 1885 festgestellt, dass er »unter

[1]) Rabe, Ann. d. Chem. 313, 129. [2]) Diese Berichte 18, 2585.

keinen Umständen« in ein Dihydropyridinderivat verwandelt werden kann. Dagegen lässt sich, wie ich gefunden habe, aus dem β_1-Benzylidenbisacetessigester ziemlich glatt ein Derivat des β-Aminocrotonsäureesters, nämlich der 4-Phenyl-2-aminohepten(2)-on(6)-dicarbonsäureäthylester(3.5) (Benzyliden-acetessigester-β-aminocrotonsäureester) der Formel

$$CH_3.C = C.COOC_2H_5$$
$$NH_2\ CH.C_6H_5$$
$$CH_3.CO.CH.COOC_2H_5$$

gewinnen. Derselbe wird durch verdünnte Schwefelsäure in δ_1-Benzylidenbisacetessigester vom Schmp. 150° und Ammoniak gespalten, sodass an seiner Constitution, abgesehen von feineren Isomerieverhältnissen, nicht zu zweifeln ist.

Wie nach den Beobachtungen von Hantzsch zu erwarten war, gelingt es nicht, die Ringschliessung dieses Aminoheptenons zum Dihydropyridinderivat herbeizuführen[1]).

Der Benzyliden-acetessigester-aminocrotonsäureester zeigt nun die Erscheinung einer feineren Isomerie: er lässt sich in zwei Formen (α- und β-Ester) isoliren, welche ausserordentlich leicht wechselseitig in einander verwandelt werden können.

α besteht aus wolligen Nädelchen, die unscharf bei 58° unter gleichzeitiger Umlagerung in die β-Form schmelzen.

β wird in derben, wohlausgebildeten Krystallen vom Schmp. 98° erhalten.

Ausserdem existirt ein *Hydrat* ($C_{19}H_{25}O_5N + H_2O$), welches sowohl aus der α-, wie aus der β-Form durch Auflösen in Alkohol und Wiederausfällen mit Wasser in Nadeln vom Schmp. ca. 72° gewonnen wird. Das Hydrat geht beim Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure, wie es scheint, quantitativ in den niedriger schmelzenden α-Ester über.

Was die Art der vorliegenden Isomerie anlangt, so dürften wir es nicht mit einem Fall von Keto-Enol-Desmotropie zu thun haben. Denn α und β unterscheiden sich weder in ihrem Verhalten gegen Eisenchlorid, noch vermögen sie, mit Natriumäthylat ein Salz zu bilden.

Es bliebe demnach lediglich die Annahme, dass es sich hier, ähnlich wie bei den von R. Behrendt[2]) und von E. Knoevenagel[3]) näher untersuchten Formen des β-Aminocrotonsäureesters, um

[1]) Man vergleiche auch die folgende Mittheilung.
[2]) Diese Berichte 32, 544. Ann. d. Chem. 314, 200.
[3]) Diese Berichte 32, 853.

physikalische Isomerie (Dimorphie) oder um Amin-Imin-Desmotropie im Sinne der Formeln

$$CH_3.C=C.COOC_2H_5 \qquad CH_3.C-CH.COOC_2H_5$$
$$NH_2 \quad CH.C_6H_5 \qquad NH \quad CH.C_6H_5$$
$$CH_3.CO.CH.COOC_2H_5 \qquad CH_3.CO.CH.COOC_2H_5$$

handelt. Die endgültige Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten muss jedoch weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Experimentelles.

Den *4-Phenyl-2-aminohepten(2)-on(6)-dicarbonsäureester(3.5)* konnte ich in folgender Weise gewinnen.

Eine Auflösung von β_1-Benzylidenbisacetessigester in überschüssigem alkoholischem Ammoniak blieb 48 Stdn. bei 0° stehen. Die Reactionsflüssigkeit wurde bei starkem Minderdruck und unter gelindem Erwärmen eingedunstet. Es hinterblieb ein zähflüssiges Oel, das im Vacuum über Schwefelsäure zum grössten Theil erstarrte. Die Krystallmasse wurde abgesogen und mit einem Gemisch gleicher Volumtheile Alkohol und Petroläther gewaschen [1]).

Aus 100 g β_1-Benzylidenbisacetessigester wurden etwa 60 g Aminoester erhalten.

α-Phenylaminoheptenondicarbonsäureester.

Löst man obiges Reactionsproduct, welches meist aus einem Gemenge von feinen Nadeln mit derben Krystallen besteht, vorsichtig in Aether, versetzt mit Petroläther bis zur beginnenden Trübung und kühlt in einer Kältemischung schnell ab, so erstarrt alsbald die Flüssigkeit unter Abscheidung wolliger Krystallnädelchen, die nach dem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure bei 58° unter gleichzeitiger Umlagerung in die β-Form schmelzen; der α-Ester zeigt also die Erscheinung des doppelten Schmelzpunktes.

0.2085 g Subst.: 7 ccm N (16°, 758 mm).

$C_{19}H_{25}O_5N$. Ber. N 4.03. Gef. N 3.90.

β-Phenylaminoheptenondicarbonsäureester.

Aus einer concentrirten, alkoholischen Lösung des rohen Aminoesters scheiden sich bei starkem Abkühlen allmählich grosse, wohlausgebildete Krystallindividuen ab, die nach dem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure bei 98° schmelzen.

---

[1]) Sollte noch unveränderter β_1-Benzylidenbisacetessigester in dem Rohproducte enthalten sein, so gelingt eine Trennung leicht durch fractionirtes Auflösen in Aether, in welchem der Aminoester im Gegensatz zum Ausgangsmaterial spielend löslich ist.

0.1888 g Sbst.: 0.4538 g CO_2, 0.1262 g H_2O. — 0.2190 g Sbst.: 7.4 ccm N (21°, 743 mm).

$C_{19}H_{25}O_5N$. Ber. C 65.71, H 7.20, N 4.03.
Gef. » 65.55, » 7.43, » 3.76.

Die alkoholischen Lösungen des α- wie des β-Esters unterscheiden sich nicht in ihrem Verhalten gegen Eisenchlorid: die anfangs gelblichen Lösungen färben sich schnell braun und scheiden nach einiger Zeit rothbraune Flocken ab.

Hydrat des Phenylaminohexenondicarbonsäureesters.

Aus der alkoholischen Lösung des α- wie des β-Aminoesters krystallisiren auf vorsichtigem Zusatz von Wasser Nadeln von der Zusammensetzung ($C_{19}H_{25}O_5N + H_2O$) aus. Dieselben schmelzen bei ca. 72° nach vorhergehendem Sintern.

0.1486 g lufttrockner Sbst.: 0.3399 g CO_2, 0.0979 g H_2O. — 0.2163 g lufttrockner Sbst. verloren bei 50° 0.0123 g H_2O.

$C_{19}H_{25}O_5N + H_2O$. Ber. C 62.47, H 7.40, H_2O 4.93.
Gef. » 62.38, » 7.32, » 4.99.

---

636. Paul Rabe und Adolf Billmann: Beitrag zur Kenntniss der Hantzsch'schen Synthese des Dihydrocollidindicarbonsäureesters.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Jena.)

(Eingegangen am 31. December.)

Gelegentlich der Untersuchungen über Isomerieerscheinungen bei substituirten Methylenbisacetessigestern[1]) haben wir eine Beobachtung gemacht, welche einiges Licht auf den Verlauf der Hantzsch'schen Synthese des Dihydrocollidindicarbonsäureesters aus Acetessigester und Aldehydammoniak fallen lässt.

Knoevenagel und Klages[2]) geben an, dass der Aethylidenbisacetessigester vom Schmp. 80° bei der Einwirkung von Ammoniak in den Dihydrocollidindicarbonsäureester übergehe.

[1]) P. Rabe, Ann. d. Chem. 313, 129: »Ueber stereo- und desmotropisomere Benzylidenbisacetessigester« und A. Billmann, Inaugural-Dissertation Jena 1900: »Ueber Fälle von Desmotropie bei substituirten Methylenbisacetessigestern.«

[2]) Ann. d. Chem. 281, 105 und Klages, Inaugural-Dissertation Heidelberg 1897. An beiden Orten findet sich nur folgende kurze Bemerkung: »*Mit Ammoniak liefert er (der Aethylidenbisacetessigester) Dihydrocollidindicarbonsäureester.*«

Als wir mit Hülfe dieser Reaction in einer öligen Mutterlauge den Gehalt an Aethylidenbisacetessigester bestimmen wollten, erhielten wir wider Erwarten nicht den Hantzsch'schen Dihydropyridinester, sondern den Methyl-Aminoheptenondicarbonsäureäthylester (Aethyliden-acetessigester-β-aminocrotonsäureester) der Formel[1]):

$$CH_3.C \quad C.COOC_2H_5$$
$$NH_2 \quad CH.CH_3$$
$$CH_3.CO-CH.COOC_2H_5$$

Die nähere Untersuchung hat nun ergeben, dass auch reiner Aethylidenbisacetessigester, sowohl der Doppelketoester (β-Ester) vom Schmp. 80°, wie der Halbenolester (α-Ester) vom Schmp. 60°[2]), nur diesen Aminoester liefert, den wir trotz zahlreicher Versuche[3]) nicht in den Dihydrocollidindicarbonsäureester überführen konnten. Es dürfte also jene Angabe von Knoevenagel und Klages irrthümlich sein.

Zur Deutung des Reactionsverlaufes bei der oben erwähnten Hantzsch'schen Synthese sind bekanntlich zwei Hypothesen aufgestellt worden. Nach der einen Hypothese[4]) bildet sich intermediär Aethylidenbisacetessigester, welcher sich mit dem frei gewordenen Ammoniak zum Dihydropyridinderivat schliesst. — Die Anhänger[5]) der zweiten Hypothese nehmen an, dass zunächst Aethylidenacetessigester und β-Aminocrotonsäureester entstehen, und dass in der zweiten Reactionsphase diese Zwischenproducte sich zum Dihydrocollidindicarbonsäureester vereinigen, eine Annahme, die C. Beyer bekanntlich auf experimentellem Wege stützen konnte.

Da nun nach unseren Versuchen Aethylidenbisacetessigester nicht in ein Dihydropyridin übergeführt werden kann, so scheint uns jene erste Hypothese endgültig widerlegt zu sein.

---

[1]) Ueber das Auftreten isomerer Formen bei dem entsprechenden Ammoniakderivate des Benzylidenbisacetessigesters vergleiche die vorausgehende Mittheilung.

[2]) Rabe, diese Berichte 32, 89. A. Billmann, Inaugural-Dissertation Jena 1900.

[3]) Der Aminoester konnte weder durch Erhitzen auf 200°, noch durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 100°, noch durch Einwirkung kalter concentrirter Schwefelsäure in den Dihydrocollidindicarbonsäureester, bezw. dessen Oxydationsproduct, den Collidindicarbonsäureester, verwandelt werden. Die experimentellen Einzelheiten finden sich in der Dissertation von A. Billmann, Jena 1900.

[4]) Man vergl. z. B. Richter-Anschütz, Organische Chemie, 8. Aufl., II, 568.

[5]) Siehe z. B. C. Beyer, diese Berichte 24, 1662 und E. Knoevenagel, diese Berichte 31, 744ff.

Nach den oben mitgetheilten Thatsachen gleicht also der Aethylidenbisacetessigester in seinem Verhalten gegen Ammoniak vollständig dem β_1-Benzylidenbisacetessigester (siehe die vorhergehende Mittheilung): beide 1.5-Diketone lassen sich wohl in Aminoketone, aber nicht in Dihydropyridine verwandeln.

Im Unterschiede von diesen beiden Bisacetessigestern lässt sich aus der Muttersubstanz, dem Methylenbisacetessigester, wie Knoevenagel gefunden hat[1]), ganz glatt Dihydrolutidindicarbonsäureester gewinnen. Bei dieser Reaction die intermediäre Bildung eines Aminocrotonsäureesterderivates nachzuweisen, ist uns bisher nicht gelungen.

Für diese auffallende Differenz im Verhalten ganz ähnlich gebauter 1.5-Diketone gegen Ammoniak vermögen wir ebenso wenig wie Knoevenagel[2]) eine befriedigende Erklärung zu finden.

Experimentelles.

4-Methyl-2-aminohepten-(2)-on-(6)-dicarbonsäureester-(3.5)

In eine Mischung von 30 g β-Aethylidenbisacetessigester (Schmp. 80°) und 50 ccm absoluten Alkohols wurde bei 0° ein Strom trocknen Ammoniakgases bis zur Sättigung eingeleitet, wobei sich der Ester vollständig löste. Aus der dunkelbraun gefärbten Lösung schieden sich allmählich grosse, wohl ausgebildete Krystalle ab. Ausbeute 20 g.

Die Mutterlauge hinterliess beim Eindunsten neben wenigen Krystallen vom Schmp. 140° ein zähes, rothbraunes Oel, in dem sich kein Dihydrocollidindicarbonsäureester vom Schmp. 131° nachweisen liess.

Ganz in der gleichen Weise liefert der α-Aethylidenbisacetessigester (Schmp. 60°) mit alkoholischem Ammoniak dieses Aminocrotonsäureesterderivat.

0.1942 g Subst.: 0.4168 g CO_2, 0.1420 g H_2O. — 0.1914 g Subst.: 8.3 ccm N (14°, 740 mm)[3]).

0.2540, bezw. 0.5370 g Subst. bewirkten beim Auflösen in 15.32 g Benzol eine Siedepunktserhöhung von 0.152°, bezw. 0.316°.

$C_{14}H_{23}O_5N$. Ber. C 58.94, H 8.07, N 4.91, Mol.-Gew. 285.
Gef. » 58.53, » 8.12, » 4.97, » 291, 296.

[1]) Ann. d. Chem. 281, 95.

[2]) Ann. d. Chem. 288, 348. Hier findet sich eine Reihe von Beobachtungen über die Einwirkung von Ammoniak auf 1.5-Diketone zusammengestellt. Man vergl. ausserdem Knoevenagel und Weissgerber, diese Berichte 26, 439; Scholtz, diese Berichte 30, 2296; Vorländer, Ann. d. Chem. 309, 361; Claisen, Ann. d. Chem. 297, 10.

[3]) Bei der Bestimmung des Stickstoffs musste die gut mit Kupferoxyd gemischte Substanz langsam verbrannt werden, da sonst der Stickstoffgehalt beträchtlich höher gefunden wurde.

Der Methylaminoheptenondicarbonsäureester ist leicht löslich in Chloroform, schwer löslich in Alkohol, sehr schwer löslich in Aether, Ligroïn und Benzol. Er wird durch Un krystallisiren aus verdünntem Alkohol in derben, wohl ausgebildeten Krystallen des triklinen Systems erhalten, die bei 140° schmelzen und im Gegensatz zum Dihydrocollidindicarbonsäureester keine Fluorescenz aufweisen.

Verhalten des Methylaminoheptenondicarbonsäureesters gegen Säuren. Der Aminoester löst sich leicht in kalten verdünnten Säuren und kann beim sofortigen Neutralisiren fast quantitativ zurückgewonnen werden. Bei längerer Einwirkung der Säure wird aber der Ester in Ammoniak und β-Aethylidenbisacetessigester vom Schmp. 80° zerlegt. Analyse des so gewonnenen Aethylidenbisacetessigesters:

0.1852 g Sbst.: 0.4006 g CO_2, 0.1272 g H_2O.

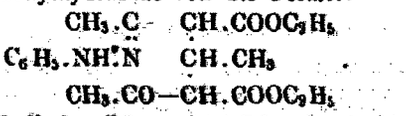
$C_{14}H_{22}O_6$. Ber. C 58.74, H 7.69.

Gef. » 58.99, » 7.63.

Verhalten des Methylaminoheptenondicarbonsäureesters gegen Alkalien. Der Aminoester vermag, obschon er einen unveränderten Acetessigesterrest enthält, kein Natriumsalz zu bilden. Er löst sich in wässrigen Alkalien selbst bei längerem Kochen nicht und krystallisirt aus einer Lösung in warmem überschüssigem Natriumäthylat beim Erkalten unverändert wieder aus.

Monophenylhydrazon des Aethylidenbisacetessigesters.

Ebenso wenig wie mit Alkalien liess sich mit Hülfe von Phenylhydrazin der unveränderte Acetessigesterrest in dem Methylaminoheptenondicarbonsäureester nachweisen. Durch die Einwirkung von Phenylhydrazin wird nämlich der Ammoniakrest verdrängt unter Bildung eines Monophenylhydrazons von der Formel:



Zu einer alkoholischen Lösung von 2.8 g des Aminoesters wurden 1.1 g Phenylhydrazin (1 Mol.: 1 Mol.) gegeben. Nach längerem Stehen bei Zimmertemperatur krystallisirten 3 g des Hydrazons aus.

0.2196 g Sbst.: 0.5118 g CO_2, 0.1402 g H_2O. — 0.2716 g Sbst.: 17.4 ccm N (13°, 750 mm).

$C_{20}H_{28}O_5N_2$. Ber. C 63.83, H 7.45, N 7.45.

Gef. » 63.56, » 7.09, » 7.46.

Das Phenylhydrazon wurde durch Umkrystallisiren aus Alkohol in Nadeln erhalten, die schnell erhitzt bei ca. 135° vorübergehend sintern und bei ca. 203° schmelzen[1]). Durch concentrirte Salzsäure wird es hydrolytisch gespalten.

[1]) Worauf das vorübergehende Sintern beruht, wurde noch nicht näher untersucht.

Zu dem gleichen Monophenylhydrazon gelangt man natürlicherweise bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Aethylidenbisacetessigester (Schmp. 80°), und zwar hat es sich als gleichgültig erwiesen, ob man die berechnete Menge oder einen Ueberschuss von Phenylhydrazin anwendet. So z. B. erhielten wir bei der Einwirkung von 3.3 g Phenylhydrazin auf die alkoholische Lösung von 2.80 g Aethylidenbisacetessigester (3 Mol.: 1 Mol.) 2.3 g eines Hydrazons, das sich mit dem oben beschriebenen als völlig identisch erwies.

0.2074 g Sbst.: 13.4 ccm N (17°, 750 mm).

$C_{20}H_{28}O_5N_2$. Ber. N 7.45. Gef. N 7.39.

Knoevenagel und Klages haben schon die Einwirkung von Phenylhydrazin auf den Aethylidenbisacetessigester untersucht[1]). Sie erhielten in Eisessiglösung eine Substanz, welche sie als das Hydrazid einer 3.5-Dimethyl-4-carboxäthyl-Δ^3-keto-β-hexen-6-carbonsäure ansprechen. Da aber nähere Angaben, wie Schmelzpunkt oder Analyse, fehlen, so lassen wir es dahingestellt, ob das oben beschriebene Hydrazon mit der von Knoevenagel und Klages erhaltenen Verbindung identisch ist oder nicht.

[1]) Ann. d. Chem. 281, 105. Man vergl. auch Klages, Dissertation Heidelberg 1897.

General-Versammlung vom 14. December 1900.

Vorsitzender: Hr. C. Liebermann, Vice-Präsident.

Der Vorsitzende eröffnet die Versammlung um 8¼ Uhr mit folgender Ansprache:

Das abgelaufene Geschäftsjahr, über das ich Ihnen in Vertretung unseres Herrn Präsidenten zu berichten habe, ist für die Deutsche chemische Gesellschaft ein recht ereignissreiches gewesen, vornehmlich auch durch die Erfüllung, welche es dem lang gehegten Wunsch vieler unserer Mitglieder, die Deutsche chemische Gesellschaft in einem angemessenen, eigenen, ansprechenden Heim für ihre Sitzungen und geschäftliche Thätigkeit zu sehen, gebracht hat. Das schöne Haus, in dem wir uns heute befinden und dessen Einweihung wir am 20. October d. J. gefeiert haben, erfüllt nach jeder Richtung alle Ansprüche, die wir an Behaglichkeit, Comfort und zweckmässige Einrichtung nur irgendwie stellen können. Mit seiner Aufschrift »Hofmannhaus« giebt es auch öffentlich von den Gefühlen unauslöschlichen Dankes Kunde, welche wir dem heimgegangenen Meister zugleich als Mitbegründer, oftmaligen Präsidenten und eifrigsten Förderer unserer Gesellschaft darbringen. In seinem künstlerischen und monumentalen Aufbau entspricht es wie seinen übrigen Zwecken so der beabsichtigten Ehrung, welche in dem von der Künstlerhand Hidding's geschaffenen marmornen Standbild A. W. Hofmann's weiteren Ausdruck findet.

Allerdings ist das erstrebte Ziel nicht ohne thatkräftigste Arbeitsleistung, namentlich des Curatoriums der Hofmannhaus-Gesellschaft und zumal seines Vorsitzenden, Hrn. C. A. Martius, und des Geschäftsführers, Hrn. J. F. Holtz, erreicht worden. Es war gewiss keine leichte Aufgabe, die erforderlichen, bedeutenden Mittel flüssig zu machen, wenn auch von den Fachgenossen, namentlich der chemischen Industrie, welche sich mit uns in dem Wunsche der Ehrung Hofmann's und der Förderung unserer Gesellschaft zusammenfanden, die reichlichsten Mittel und Spenden zuströmten, die noch einmal bei der Eröffnungsfeier darin gipfelten, dass eine Anzahl Gesellschafter

der Hofmannhaus-Gesellschaft auf ihre Antheile im Gesammtbetrage von nicht weniger als 140 000 ℳ zu Gunsten der Deutschen chemischen Gesellschaft edelmüthig verzichteten. Allen diesen, sowie dem Stifter der Ausstattung unserer Bibliotheks- und Vorstands-Räume, den Spendern von werthvollen Apparaten, Präparaten und Gebrauchsgegenständen für das Laboratorium und von wissenschaftlichen Werken für die Bibliothek, soll heute hier nur ganz kurz der Dank abgestattet werden, da derselbe in dem Festbericht, den Hr. A. Pinner im Auftrage des Vorstandes bearbeitet hat, zu allgemeinerem Ausdruck gelangt. In diesem, ein besonderes Heft bildenden Festbericht, welcher allen Mitgliedern der Gesellschaft, sowie den geladenen Festgästen und den Geschenkgebern für das Hofmannhaus zugeht, kommen auch alle einzelnen Gaben zur Mittheilung[1]).

Bei dem Bau und der Einrichtung des Hofmannhauses hat leider eine nicht unbeträchtliche Ueberschreitung der Bausumme stattgefunden. Um aber die chemische Gesellschaft von nicht in ihren Aufgaben liegenden finanziellen Gebahrungen fernzuhalten, haben sich die chemische Gesellschaft und das Curatorium des Hofmannhauses dahin verständigt, dass die Hofmannhaus-Gesellschaft die Ueberschreitung auf ihr Conto übernimmt.

An die Finanzen der chemischen Gesellschaft haben die neuen äusseren Verhältnisse naturgemäss auch einige Ansprüche gestellt, so für einmalige Ausgaben zur Einrichtung des Laboratoriums, des Hörsaales und der Bureauräume. Der Betrag hierfür figurirt aber schon zu einem recht erheblichen Theile in dem vorliegenden Jahresabschluss, ohne denselben irgendwie ungünstig zu gestalten.

Eine beträchtliche Vermehrung der laufenden Ausgaben der Gesellschaft ergiebt sich namentlich dadurch, dass dieselbe vor der Hand bei der Hofmannhaus-Gesellschaft noch zur Miethe wohnt. Es liegt indessen auf der Hand, dass nach der Uebersiedelung des Universitätslaboratoriums so wie so für eine anderweitige Unterbringung der Geschäftsräume der Gesellschaft und namentlich für eine beträchtliche Erweiterung derselben, entsprechend den durch Centralblatt und »Beilstein« ausserordentlich gesteigerten Geschäften der Redaction und Verwaltung, zu sorgen war, die keinesfalls kostenlos beschafft werden konnte. Manchen Aufgaben, wie der Nutzbarmachung ihrer reichhaltigen Bibliothek für ihre Mitglieder, kann die Gesellschaft überhaupt erst jetzt in den neuen Räumen gerecht werden. Als Erfüllung einer solchen Aufgabe müssen wir es auch ansehen und auf's Lebhafteste begrüssen, dass jetzt endlich für ein angenehmes, geselliges

[1]) Vergl. das gleichzeitig mit diesem Heft ausgegebene »Sonderheft« S. LXXXVII ff.

Zusammensein der Mitglieder vor und nach der Sitzung gesorgt ist, was auch für die Gäste von ausserhalb von Bedeutung ist.

Weise Sparsamkeit mit den Mitteln der Gesellschaft wird unter den obwaltenden Umständen freilich eine besonders dringende Obliegenheit des Vorstandes sein.

Der Verlauf unserer Festsitzung am 20. October ist, wie ich noch bemerken möchte, allgemein als gut und würdig anerkannt worden. In erster Linie verdanken wir diesen Erfolg den hervorragenden Vorträgen unserer Festredner, der HHrn. J. Volhard, A. v. Baeyer und H. Brunck, denen auch an dieser Stelle unser warmer Dank ausgesprochen werden mag.

Der Vorsitzende geht sodann zur Schilderung der weiteren Schicksale der Gesellschaft im abgelaufenen Jahre über und legt zunächst die folgenden Zahlen betreffs des Mitgliederbestandes vor:

	17. Dec. 1897	16. Dec. 1898	15. Dec. 1899	14. Dec. 1900
Ehrenmitglieder	14	14	11	15
Ordentliche Mitglieder	2891	2907	2964	3031
Ausserordentliche Mitglieder . .	310	340	372	364
	3215	3261	3347	3410

Die Liste der Todesfälle in unserem Mitgliederkreise, welche seit der letzten General-Versammlung zur Kenntniss der Gesellschaft gelangten, umfasst die folgenden Namen:

Abresch, Dr. H., Neustadt a. H.;
Hauchecorne, Geh. Rath Prof. Dr. W., Berlin;
Heinsch, E., Esslingen;
Herold, Dr. W., Jena;
Kjeldahl, Prof. Dr. J., Kopenhagen;
Kühne, Geh. Rath Prof. Dr. W., Heidelberg;
Larson, Dr. A., Upsala;
Nietsche, Dr. A., Plauen;
Philipp, Dr. J., Berlin;
Plimpton, Dr. R. T., Hampstead;
Rammelsberg, Geh. Rath Prof. Dr. C. F., Berlin;
Salzer, Dr. Th., Worms;
Schmidt, E., Montreux;
Schneider, Geh. Rath Prof. Dr. R., Berlin;
Waldmann, Dr. A., Wien.

Die Versammelten erheben sich zu Ehren der Verstorbenen von ihren Sitzen.

Von der Redaction der »Berichte« liegen die folgenden Zahlen vor:

Der Umfang der bis zur jeweiligen Generalversammlung fertig gestellten Hefte der »Berichte« hat betragen[1]):

in den Jahren	1897	1898	1899	1900
Redactioneller Theil	2952	3106	3502	3469 Seiten

unter Aufnahme der folgenden Anzahl von Abhandlungen:

1897	1898	1899	1900
517	519	513	573.

Der durchschnittliche Umfang einer Abhandlung betrug im Jahre

1897	1898	1899	1900
5.7	6.0	6.8	6.1 Seiten.

In dem Zeitraum vom 15. December 1899 bis zum 13. December 1900 incl. sind von den 680 bei der Redaction eingelaufenen Abhandlungen der Publicationscommission

89 Abhandlungen

übersandt worden.

45 Abhandlungen wurden zur Kürzung, bezw. Veränderung den Autoren wieder zugestellt. An 28 Abhandlungen wurde die verlangte Aenderung ausgeführt, worauf die Aufnahme der betreffenden Abhandlungen in die »Berichte« erfolgte.

21 Abhandlungen wurden als ungeeignet zur Aufnahme in die »Berichte« erachtet.

Der bisherige Gehülfe der Redaction, Hr. Dr. R. Stelzner, wurde vom Vorstand zum stellvertretenden Redacteur der Berichte ernannt. Ihm ist auch die Anfertigung der Jahresregister der »Berichte« und die Bücherausgabe in der Bibliothek (täglich 4 Stdn.) anvertraut.

Das »Chemische Centralblatt« erfreute sich eines Leserkreises von rund 1600 Abonnenten unter unseren Mitgliedern und rund 400 Abonnenten ausserhalb unseres Mitgliederbestandes. Ueber seinen Inhalt giebt die folgende Tabelle Aufschluss:

[1]) Nach Abschluss des Jahrgangs (ausschliesslich des die Nekrologe und das Register enthaltenden Schlussheftes und des »Sonderheftes«, welches den Bericht über die Einweihung des Hofmann-Hauses bringt) ergeben sich die folgenden Zahlen:

Jahrgang	1897	1898	1899	1900
Seitenzahl des redactionellen Theiles	3196	3357	3719	3826
Anzahl der Abhandlungen	560	555	549	636

	Anzahl der Referate in 1900 I u. II	Umfang der Referate in Columnen, 1900 I u. II
Apparate	83	41.3
Allgemeine und physikalische Chemie	452	190.5
Anorganische Chemie	485	188.7
Organische Chemie	1623	1103.9
Physiologische Chemie	355	144.1
Gährungschemie und Bacteriologie	131	60.4
Hygiene und Nahrungsmittelchemie	128	58.0
Medicinische Chemie	42	12.6
Pharmaceutische Chemie	92	31.5
Agriculturchemie	95	52.0
Mineralogische und geologische Chemie	209	94.3
Analytische Chemie	702	260.2
Technische Chemie	208	88.5
Bibliographie	401	22.7
Patente	1358	294.5
Summe	6344	163¼ Bogen

Die Patentberichterstattung, welche im vergangenen Jahre etwas zurückgeblieben war, ist seitdem vollständig ergänzt worden und soll nach einer von der Redaction neuerdings auf Veranlassung des Vorstandes mit dem bisherigen Referenten, Hrn. Reg.-Rath Dr. Sachse, geschlossenen Vereinbarung künftighin sowohl schneller stattfinden, als auch nicht mehr wie bisher nach dem Patentblatt erfolgen, sondern in selbstverfassten Auszügen aus den Originalpatentschriften bestehen.

Die chemische Gesellschaft ist dadurch genöthigt, die erforderlichen Patentschriften selbst käuflich zu erwerben. Dieselben werden aber alsbald nach der Benutzung an unsere Bibliothek abgeliefert, und werden bald einen sehr werthvollen und erwünschten Zuwachs derselben bilden, der unseren Mitgliedern sehr zu Statten kommen wird.

Die Ausgabe der »Beilstein-Ergänzungsbände« hat im Januar 1900 begonnen. Im Laufe des Jahres wurde die erste Serie der Lieferungen (No. 1—10) veröffentlicht. Der erste Ergänzungsband — in seinem Inhalt dem ersten Bande des Hauptwerkes entsprechend — wird im Frühjahr des kommenden Jahres abgeschlossen sein. Nach einer Pause von einigen Monaten wird dann

mit der Ausgabe der Lieferungen zum zweiten Ergänzungsbande begonnen werden.

Der Absatz der Ergänzungshefte nimmt guten Fortgang.

Zusammenfassende Vorträge wurden gehalten am 26. Februar von Hrn. A. Heinecke: Ueber Fortschritte der Porzellan-Industrie; ferner in der Festsitzung vom 20. October von Hrn. A. v. Baeyer: »Zur Geschichte der Indigo-Synthese« und von Hrn. H. Brunck: »Die Entwickelungsgeschichte der Indigofabrication«.

Auf einen von Hrn. J. Volhard, Halle, mit Unterstützung einer grossen Zahl auswärtiger Mitglieder gestellten Antrag, die zusammenfassenden Vorträge auf Sonnabende zu verlegen, sodass auch die Berlin näher wohnenden auswärtigen Mitglieder an diesen Sitzungen Theil nehmen können, hat der Vorstand die beantragte Aenderung beschlossen. Dagegen konnte er sich mit einem weiteren Antrage derselben Antragsteller, auch die gewöhnlichen Sitzungstage vom Montag auf Freitag oder Sonnabend zu verlegen, aus vielfachen Gründen nicht einverstanden erklären.

Der Vorstand und seine Commissionen haben in diesem Jahre vielfach getagt, sodass die Arbeit oft etwas reichlich wurde. Hierzu trugen namentlich die Uebersiedelung, sowie die vermehrten literarischen Unternehmungen der Gesellschaft ihr gut Theil bei.

Von einigen weiteren wissenschaftlichen Unternehmungen, an denen der Vorstand mitbetheiligt war, ist zunächst noch zu erwähnen, dass die Atomgewichts-Commission einen jedenfalls historisch interessanten Bericht durch Zusammenstellung der Einzeläusserungen ihrer Mitglieder geliefert hat. (Diese Berichte 33, 1847—1883.)

An der Weltausstellung in Paris hat die Deutsche chemische Gesellschaft sich mit einer retrospectiven Ausstellung betheiligt, welche den Antheil der deutschen Chemiker an der Entdeckung und Erfindung technisch-chemisch wichtiger Verbindungen im Laufe des 19. Jahrhunderts veranschaulichen sollte. Die Zusammenstellung der hierauf bezüglichen Präparate hat Hr. Wichelhaus unter Mitberathung des Vorstandes und mit thatkräftiger Unterstützung der chemischen Industrie Deutschlands in der Beschaffung der Präparate bewirkt.

Auf Anregung mehrerer, deutscher, chemischer Vereinigungen glaubte der Vorstand sich dem Wunsche nicht entziehen zu sollen, an den in Paris tagenden »Internationalen Congress für angewandte Chemie« die Einladung ergehen zu lassen, Berlin als Versammlungsort für seine nächste Tagung zu wählen. Der internationale Congress hat den Vorschlag angenommen und zur Vorbereitung seiner Tagung in Berlin ein Organisations-Comité mit Hrn. O. N. Witt als Präsidenten ernannt, welches ausserdem aus

den HHrn.: H. Caro, H. Claassen, M. Delbrück, A. Herzfeld, J. F. Holtz, J. H. van 't Hoff und C. Liebermann besteht.

Nachdem der Schatzmeister den unten abgedruckten finanziellen Jahresabschluss erläutert und Hr. B. Genz im Namen der Revisoren erklärt hat, dass der Kassenabschluss von ihnen geprüft und richtig befunden ist, verliest der Schriftführer den folgenden Auszug aus dem Protocoll der Vorstands-Sitzung:

Auszug aus dem

Protocoll der Vorstands-Sitzung

vom 14. December 1900.

Anwesend die HHrn. Vorstandsmitglieder C. Liebermann, E. Buchner, Th. Diehl, S. Gabriel, W. Haarmann, J. F. Holtz, G. Kraemer, C. A. Martius, F. Mylius, C. Schotten, W. Will, O. N. Witt, der Revisor Hr. B. Genz und der General-Secretär Hr. P. Jacobson.

77. Der Vorstand genehmigt und vollzieht die vom Schatzmeister vorgelegte, von den Revisoren geprüfte und für richtig befundene Jahresrechnung.

Der Vorsitzende: C. Liebermann. — Der Schriftführer: A. Pinner.

Der Vorsitzende dankt sodann dem Schatzmeister und den Revisoren im Namen der Gesellschaft für ihre Mühewaltung. Die Versammlung ertheilt dem Schatzmeister Decharge.

Zu Revisoren der Kassenverwaltung werden für das Jahr 1901 die HHrn. B. Genz, K. Keferstein und L. Schaeffer durch Zuruf wiedergewählt.

Die Versammlung geht nunmehr zu den Ergänzungswahlen des Vorstands über, wobei als Stimmzähler die HHrn. W. v. Loeben, R. Pschorr, O. Ruff und R. Stelzner fungiren. Der Schriftführer constatirt aus der Präsenzliste die Anwesenheit von 65 stimmfähigen Mitgliedern und übergiebt den Stimmzählern die Stimmzettel, welche gemäss § 13 der Statuten von 20 auswärtigen, ordentlichen Mitgliedern zur Wahl des Präsidenten, eines Vice-Präsidenten und von vier Ausschuss-Mitgliedern eingegangen sind.

Zum Präsidenten für das Jahr 1901 wird

Hr. J. H. van't Hoff

einstimmig durch Stimmzettel gewählt. Bei der Wahl der Vice-

Präsidenten für die Jahre 1901 und 1902 erhielten die meisten Stimmen die HHrn.:

G. Kraemer, Berlin (46), O. Wallach, Göttingen (39),
H. v. Pechmann, Tübingen (39).

Das gemäss § 12 der Statuten vom Vorsitzenden gezogene Loos entscheidet die Wahl zu Gunsten des Hrn. H. v. Pechmann.

Zum Schriftführer wird Hr. A. Pinner, zum stellvertretenden Schriftführer Hr. C. Schotten, zum Bibliothekar Hr. S. Gabriel für die Jahre 1901 und 1902 durch Zuruf wiedergewählt.

Als einheimische Ausschuss-Mitglieder werden die HHrn.:

M. Delbrück, C. Harries, O. N. Witt, A. Wohl,

als auswärtige Ausschuss-Mitglieder die HHrn.:

K. Auwers (Greifswald), P. Jannasch (Heidelberg),
M. M. Richter (Karlsruhe i. B.), J. Thiele (München)

für die Jahre 1901 und 1902 durch Stimmzettel gewählt.

Demnach hat der Vorstand für das Jahr 1901 die folgende Zusammensetzung:

Vorstand für das Jahr 1901.

Präsident:

J. H. van't Hoff.

Vice-Präsidenten:

E. Fischer. G. Kraemer.
C. Engler. H. von Pechmann.

Schriftführer:

W. Will. A. Pinner.

Stellvertretende Schriftführer:

E. Buchner. C. Schotten.

Schatzmeister: J. F. Holtz.

Bibliothekar: S. Gabriel.

Ausschuss-Mitglieder:

Einheimische:	Auswärtige:
H. Landolt.	H. Brunck.
C. A. Martius.	C. Fahlberg.
F. Mylius.	G. Goldschmiedt.
H. Wichelhaus.	L. Knorr.
M. Delbrück.	K. Auwers.
C. Harries.	P. Jannasch.
O. N. Witt.	M. M. Richter.
A. Wohl.	J. Thiele.

Nach Beendigung der Wahl dankt der Vorsitzende im Namen der Gesellschaft dem Präsidenten der Gesellschaft, Hrn. J. Volhard (Halle), der beide Festsitzungen leitete und zur Theilnahme an Vorstandssitzungen wiederholt nach Berlin kam, ferner dem Hofmannhaus-Curatorium für die grosse Mühewaltung im Interesse der Deutschen chemischen Gesellschaft während des zum Abschluss kommenden Jahres und endlich den Beamten der Gesellschaft und speciell dem Hrn. Generalsecretär.

Hr. G. Kraemer nimmt danach das Wort und spricht dem geschäftsführenden Vice-Präsidenten, Hrn. C. Liebermann, den Dank der Gesellschaft aus, indem er hervorhebt, dass das verflossene Jahr für die Gesellschaft so ereignissreich und für den Vorstand so arbeitsreich war, wie kein früheres. Hr. C. Liebermann, welcher unter diesen schwierigen Verhältnissen die Geschäfte der Gesellschaft mit grösster Hingebung und bestem Erfolge leitete, gebühre hierfür der warme Dank der Gesellschaft.

Die Versammlung wird nunmehr um 10 Uhr geschlossen.

Der Vorsitzende:	Der Schriftführer:
C. Liebermann.	A. Pinner

Jahres-
der Kasse der „Deutschen Chemischen

		ℳ	₰	ℳ	₰
Kassebestand am 30. November 1899				5,253	75
Einnahmen.					
Berichte: Mitglieder-Beiträge für 1900: von 3026 Mitgliedern eingegangen	ℳ 67,065.00				
Lebenslänglicher Beitrag: No. 95. Arthur W. Crossley	- 500.00				
Nachträglich eingegangene Jahresbeiträge für Berichte 1899	- 2,200.00				
Verkaufte ältere Jahrgänge, Generalregister und einzelne Hefte: im Laufe des Jahres eingegangen	- 2,683.50				
Auszahlung der Buchhandlung: Ausgleich der Abrechnung für 1899	- 5,231.85	77,680	35		
Centralblatt: Abonnement für Centralblatt 1900: im Laufe des Jahres eingegangen	ℳ 41,172.50				
Erlös für Centralblatt 1897/99 und verkaufte einzelne Hefte: im Laufe des Jahres eingegangen	- 1,024.50				
Auszahlung der Buchhandlung: Ausgleich der Abrechnung für 1899	- 12,859.35	55,056	35		
Handbuch Beilstein: Abonnement auf Ergänzungsbände Serie I und II: im Laufe des Jahres eingegangen		8,206	00		
Zinsen auf das Gesellschafts-Vermögen vom 1./7. 1899 bis 30./6. 1900		9,448	90		
Coursgewinn auf Beiträge vom Auslande		18	60		
Gesammt-Einnahme				150,410	20
Ferner wurden der Kasse zugeführt durch Schenkung des Prof. Dr. C. Harries für die Bibliothek-Einrichtung				7,000	00
Verkauf von: ℳ 78.000 Deutsche 3 % Reichsanleihe				67,702	45
	Summa			230,366	40

Abschluss
Gesellschaft“ für das Jahr 1900.

Ausgaben.			ℳ	₰	ℳ	₰
Berichte:	Drucklegung	ℳ 28,832.00				
	Portiauslagen	- 13,581.15	42,413	15		
Gehälter:						
	Generalsecretär	ℳ 10,000.00				
	Gehülfe der Redaction	- 1,750.00				
	Gehülfe der Schatzmeisterei	- 2,000.00				
	Gehülfe der Geschäftsstelle	- 1,200.00				
	Verwaltung der Bibliothek vom 1. 7. 1900 ab	- 250.00				
	Diener der Geschäftsstelle vom 1. 8. 1900 ab	- 400.00				
	Register für 1899	- 1,756.25	17,356	25		
Verschiedene Ausgaben:						
	für die Geschäftsstelle	ℳ 4,721.90				
	für die Bibliothek	- 1,983.35				
	für die Redaction	- 530.40				
	für die Schatzmeisterei	- 289.75				
	für Sonderabdrücke	- 2,701.50				
	für Miethe 4. Viertel an Hofmann-Haus-Ges. m. b. H.	- 1,750.00				
	für Laboratorium-Betrieb 4. Viertel	- 600.00				
	für Reisen, Adressen, Kränze u. s. w.	- 1,010.50	13,587	40	73,356	80
Centralblatt:	Drucklegung	ℳ 24,483.15				
	Portiauslagen	- 6,567.10	31,050	25		
Gehälter:						
	Redacteur	ℳ 5,000.00				
	Vertreter des Redacteurs	- 900.00				
	Spesen der Redaction	- 1,000.00				
	Register für 1899 II u. 1900 I	- 1,300.00				
	Referate	- 9,573.60	17,673	60	48,723	85
Handbuch Beilstein:						
	Drucklegung und kleine Ausgaben	ℳ 7,273.65				
	Referatenhonorar	- 2,368.20				
	Gehülfe des Redacteurs	- 2,100.00			11,741	85
Besondere Ausgaben:						
	Weltausstellung Paris 1900	ℳ 3,366.35				
	Laboratoriums-Einrichtung	- 5,820.75				
	Büreau-Einrichtung	- 5,953.60				
	Ausrüstung des Hörsaales	- 628.00			15,768	70
Gesammt-Ausgabe					149,591	20
Ferner wurden der Kasse entzogen durch Ausgaben für die Bibliothek-Einrichtung (Schenkung Prof. Dr. C. Harries)					4,311	00
Ankauf von:						
	ℳ 85,000 Deutsche 3 % Reichsanleihe				75,570	35
Kassebestand in baar					893	85
		Summa			230,366	40

BIBLIOTHÈQUE DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS XI

Vermögens-Aufstellung.

			ℳ	₰	ℳ	₰
Baare Kasse: Bestand laut Abschluss					893	85
Werthpapiere:						
ℳ 178,000 Deutsche 3½ % Reichsanleihe zu	95,20				169,456	00
ℳ 68,000 » 3% » »	87,50				59,500	00
ℳ 300,000 Antheilscheine Hofmann Haus G. m. b. H.					300,000	00
Summa					529,849	85

Berlin, den 1. December 1900.

Der Schatzmeister:
J. F. Holtz.

Für die Richtigkeit:

Berlin, den 13. December 1900.

Karl Keferstein. Dr. B. Genz. L. Schaeffer.

Genehmigt und vollzogen:

Berlin, den 14. December 1900.

Der Vorstand der Deutschen chemischen Gesellschaft.

C. Liebermann,
Vice-Präsident.

A. Pinner,
Schriftführer.

Die nachstehend verzeichneten ausserordentlichen Mitglieder sind nach § 6 der Statuten am 1. December 1900 in die Reihe der ordentlichen Mitglieder übergetreten:

Ach, B., Würzburg.
Ackermann, E., Westend.
Albrecht, H., Rostock.
Alexander, P., Berlin.
Alioth, M., Basel.
Altmann, P., Wien.
Arlt, F., Graz.
Armstrong, E. F., Berlin.
Auerbach, Dr. E. B., Kiel.
Babinski, Jan von, Riga.
Baer, Dr. S. H., New York.
Barchet, E., Tübingen.
Bartels, Dr. A., Cranz a. d. E.
Bauer, W., Tübingen.
Bazlen, Dr. M., Ludwigshafen.
Becker, E., Erlangen.
Behn, H., Rostock.
Bellach, V., Marburg.
Berchelmann, Dr. W., Braunschweig.
Berend, Prof. Dr. L., Kiel.
Berkeley, Dr. W. N., San Juan.
Berkemeyer, W., Rotterdam.
Bethmann, Dr. F., Berlin.
Biach, O., Heidelberg.
Bickel, Dr. H., Wildegg.

Bischkopff, Dr. Ed., München.
Blagden, J. W., Darmstadt.
Blanksma, J. J., Amsterdam.
Bodart, A., Graz.
Bode, A., München.
Böhringer, A., Nieder-Ingelheim.
Boeters, Charlottenburg.
Böttger, Prof. Dr. H., Berlin.
Böttger, Dr. W., Leipzig.
Bornträger, Prof. Dr. A., Palermo.
Bosch, Dr. C., Ludwigshafen.
Browning, K. C., Cambridge.
Bruhn, C., Göttingen.
Brunswig, Heidelberg.
Buckow, W., Berlin.
Bückel, C., Heidelberg.
Buffleb, H., Jena.
Burkhard, E., Tübingen.
Callsen, Dr. J., Elberfeld.
Calov, G., Rostock.
Calvert, Prof. S., Columbia.
Cammerloher, M. v., Erlangen.
Carpenter, Dr. H. C., Manchester.
Caspari, C. E., Baltimore.
Cassel, J., Erlangen.
Chapman, A. C., London.
Chiaraviglio, D., Torino.
Cohoe, W. P. Cambridge.
Croner, F., Heidelberg.
Däfert, Dr. F., Wien.
Danneel, H., Aachen.
Darzens, Paris.
Degener, Dr. P., Braunschweig.
Deiss, E., Monthey.
Deutsch, Dr. L., Aiseau.
Dietrich, Prof. Dr. T., Marburg.
Dilthey, W., Erlangen.
Dito, J. W., Amsterdam.
Dörr, G., München.
Dootson, J. W., Cambridge.
Drechsel, J., Erlangen.
Drexler, P., Berlin.
Dünkelsbühler, J., Berlin.
Earle, R. B., Cambridge.
Ebeling, Dr. A., Hannover.
Eberhard, R., Erlangen.
Ehrlich, Dr. F., Berlin.
Eisenstein, C., Wien.
Emmerich, W., Berlin.
Enzenauer, J., Ludwigshafen.
Erlenmeyer, A., Kiel.
Esch, W., Berlin.
Eyme, A., Berlin.
Fischer, Dr. O., Hannover.
Flint, E. R., Amherst.
Forel, G., Strassburg.
Frahne, Dr. H., Landshut.
Franke, Dr. E., Grünau.
Fraps, G. E., Raleigh.
Friedemann, Dr. W., Münster.
Friedl, A., Wien.
Friedmann, A., Frankfurt.
Friedmann, W., Strassburg.
Fries, Dr. A., Mülhausen.
Friese, O., Rostock.
Gabler, M., Jena.
Gandouvine, W., Mülhausen.
Gans, L. W., Frankfurt.
Geiger, M. T., Charlottenburg.
Geipert, R., Biebesheim.
Gember, L. van, Erlangen.
Gembicki, Dr. L., Halberstadt.
Gerlings, Dr. N. J., Leiden.
Gies, Dr. W. J., New York.
Gilbert, A., Göttingen.
Glässner, A., Prag.
Gminder, H., Giessen.
Gockel, Dr. A., Freiburg.
Gordin, Dr. M., Ann Arbor.
Gradenwitz, Dr. F., Greifswald.
Graetz, B., Wien.
Gross, A., Rostock.
Grossmann, A., Dresden.
Grüttefien, Dr. W., Elberfeld.
Guggenheim, B., Basel.
Gulewitsch, Prof. Dr. W. v., Charkow.

Haarmann, W., Berlin.
Hadorff, K., Strassburg i. E.
Haeckel, F., München.
Hailer, E., Tübingen.
Hale, W. J., Cambridge.
Halsey, Dr. J. T., Princeton.
Hanke, E., Tübingen.
Harbeck, Dr. E., Brugg.
Hasselt, J. T. B. van, Delft.
Hauser, M., Wien.
Hauser, O., München.
Heide, Dr. C. von der, Charlottenburg.
Heimrod, G. W. P., Cambridge.
Henle, F., München.
Herbst, C., Freiburg.
Herz, Dr. W., Breslau.
Heteren, W. J. van, Amsterdam.
Hiby, W., Heidelberg.
Hildebrandt, Dr. H., Berlin.
Hinsenkamp, O., Budapest.
Hirn, T., Helsingfors.
Hirsch, S., Basel.
Hlavnicka, O. J., Graz.
Höber, Dr. R., Zürich.
Höpfer, W., Tübingen.
Hoffemann, M., Delft.
Hollerith, O., Tübingen.
Hutzler, Dr. R., Ludwigshafen.
Iglauer, F., München.
Isenburg, A., Bern.
Iterson, G. van, Delft.
Itzhöfer, H., Augsburg.
Jaeckel, B., Magdeburg.
Jäger, C., München.
Jagt, H. A. C. van der, Scheveningen.
Jovitschitsch, Prof. Dr., Belgrad.
Kaiser, R., Genf.
Karpeles, J., Wien.
Kaserer, H., Wien.
Kassner, Prof. Dr. G., Münster.
Katz, Dr. E., Brugg.
Katzenellenbogen, Dr. A., Berlin.
Kauffer, F., Wien.
Kegel, E., Dresden-N.
Keppich, Dr. P., Wien.
Kerkovius, L., Berlin.
Kilgore, B. W., Raleigh.
Klaiber, E., Tübingen.
Klappert, E., Marburg.
Klein, J., Proskau.
Kley, P. D. C., Delft.
Klopfer, Dr. V., Zschernitz.
Klünder, T., Rostock.
Klünder, U., Rostock.
Knell, C. W., München.
Knudsen, P., Bremen.
Koch, Dr. R., Riga.
Koch, W., Cambridge.
Kock, A. C. de, Haarlem.
Köbner, Dr. M., Berlin.
Köhler, E., Berlin.
König, J., Strassburg i. E.
Kramer, O., Genf.
Krauss, P., Strassburg i. E.
Kürsten, Dr., Leipzig.
Küspert, Dr. F., Nürnberg.
Kursanoff, N., Moskau.
Lang, Dr. W., Giessen.
Lange, A. E., Heidelberg.
Lange, Dr. W., Berlin.
Lebret, J. M. C., N.-Brabant.
Lee, T. A., Villa Nova.
Lehmann, E., Berlin.
Lessing, R., München.
Levin, O., Göttingen.
Leyden, P., Zürich.
Liebschitz, Wien.
Lindley, W. P., Baltimore.
Lingenbrink, E., Erlangen.
Litterer, G., Freiburg.
Locker de Bruyne, W., Haag.
Lonkhuyzen, J. van, Amsterdam.
Lossow, E., München.
Lowry, T. M., London.
Lüth, F., Tübingen.
Lurie, M., Strassburg.
Lutzau, G. v., Braunschweig.

Lyman, J. A., Portland.
Maass, T. A., Berlin.
Mackenzie, Dr. A., Berlin.
Mac Killop, A. C., Chicago.
Manasse, A., Berlin.
Mandel, Dr. J. A., New York.
Martens, P., Iquique.
Meder, O., Jena.
Meerum, Terwogt, P. C. E., Amsterdam.
Merrkens, O., Eschweiler.
Merkel, E., Erlangen.
Merl, T., Erlangen.
Meyer, E., Berlin
Miklosich, Dr. Dresden-A.
Milch, A., Berlin.
Möller, J., Wasserleben.
Moir, J., Aberdeen.
Morgenroth, Dr. J., Frankfurt a. M.
Moritz, C., Charlottenburg.
Mothé, E., Mülhausen i. E.
Mühlstein, Dr. A., Prag.
Müller, C., Heidelberg.
Mutzenbacher, V. von, Berlin.
Naphtali, Dr. M., Charlottenburg.
Neuberg, Dr. C., Berlin.
Neumann, E., Göttingen.
Nissen, P., Riga.
Noll, R., Göttingen.
Nowakowski, Dr. L., Lublin.
Oesterreich, Dr. P., Genf.
Onnertz, Dr. P., Berlin.
Oordt, G. van, Freiburg i. B.
Oser, A., Genf.
Osorowitz, N., Charlottenburg.
Ostermeyer, L., Rufach.
Otto, H., Wien.
Paack, F., Cassel.
Panzer, Dr. T, Wien.
Parodi-Delfino, L., Breslau.
Peritz, Dr. G., Berlin.
Petermann, A., Erlangen.
Pickard, Dr. R. H., Blackburn.
Pilhashy, B. M., Cincinnati.
Ponzio, Dr. G., Torino.
Poppenberg, Dr. O., Berlin.
Prager, Dr. B., Berlin.
Pregl, Dr. F., Graz.
Preiswerk, E., Basel.
Preuner, Dr. G., Kiel.
Prins, H. J., Groningen.
Pritzkow, Dr. W., Grunewald
Quasig, R., Breslau.
Rachmilewitz, M., Königsberg.
Raken, H. W. R., Amsterdam.
Reichel, Dr. J., München.
Reinbach, H., Marburg.
Reinberg, O., Bradford.
Reinecke, Dr. B., New Haven.
Reinke, Prof. Dr. O., Braunschweig.
Reis, F., Strassburg i. E.
Reisch, R., Wien.
Reuter, M., Rostock.
Riffart, J., Heidelberg.
Rigaud, M., Erlangen.
Robertson, J. G., Jena.
Rössler, P., Göttingen.
Rössner, Dr. H., Höchst a. M.
Ronus, M., Basel.
Rücker, Dr. H. v., Lausanne.
Rückforth, R., Stettin.
Rülke, K., Leipzig.
Rüst, Dr. C., Genf.
Rumpf, H., Rostock.
Rupp, Dr. E., Marburg.
Sachsse, Dr. H., Elberfeld.
Sackur, O., Breslau.
Sadikoff, W., Charlottenburg.
Saigge, Köln.
Samuelsohn, M., Bern.
Samuleanu, C., Charlottenburg.
Sandoz, M., Paris.
Schauwecker, O. Berlin.
Schiess, E., Basel.
Schild, L., Genf.
Schlenker, J., Berlin.

Schlesinger, A., Tübingen.
Schlotterbeck, F., Tübingen.
Schmidt, H., Rostock.
Schön, M., Mülhausen i. E.
Schönbeck, F., Marburg i. H.
Schönherr, P. A. W., Rostock.
Schottländer, Dr. K., Breslau.
Schramm, Q., Rostock.
Schröder, H., Berlin.
Schukowsky, H. S. N., Moskau.
Schtawinsky, W., St. Petersburg.
Sedlaczek, Dr. E., Berlin.
Seyfferth, Dr. E., Troisdorf.
Shepherd, F. J., Cincinnati.
Sicherer, W. von, München.
Siedler, P., Marburg i. H.
Silberstein, M., Genf.
Simonis, Dr. H., Charlottenburg.
Six, J. J. W., Karlsruhe i. B.
Slaboszewicz, Basel.
Slothower, J. H., Groningen
Smith, H. W., Stockport.
Smith, Dr. L., Edinburgh.
Smyth, M., Jena.
Soddy, F., Oxford.
Speyer, E., Heidelberg.
Spiess, Dr. P., Freiburg.
Stange, Dr. O., Leverkusen.
Stechele, F., Göttingen.
Steiner, F., Breslau.
Steinhäuser, Dr. S., Berlin.
Stelling, Dr. E., Freiburg.
Stevens, Dr. H., Surrey.
Stirm, C., Stuttgart.
Stolle, F., Helsingfors.
Strauss, E., Heidelberg.
Strebel, A., Frankfurt a. M.
Strohbach, E., Dresden.
Stromeyer, L., Charlottenburg.
Sutherst, Dr. W. F., Northwich.
Szeptycki, L. Graf von, Przytbice.
Talbott, B. E., Freiburg i. Br.
Terheggen, A., Rostock.
Ternájgó, L., Wien.
Thenn, M., Tübingen.
Thener, F., Wien.
Thomae, Dr. C., Elberfeld.
Tscherne, Dr. R., Wien.
Tymstra, S., Amsterdam.
Uedinck, Dr. A., Niedereving.
Uexküll, A. B., Riga.
Ulbricht, J., Erlangen.
Veit, L., Rostock.
Voss, F., Erlangen.
Vossen, F., Rostock.
Voswinkel, Dr. H., Berlin.
Wagner, H., Tübingen.
Walter, W., Marburg.
Webel, F., Kreuznach.
Weber, Dr. H., Heidelberg.
Wedel, J., Freiburg.
Wehmer, Prof. Dr., Hannover.
Weizmann, Dr. Ch., Genf.
Welde, Dr. Rob., Höchst a. M.
Wengraf, P., Wien.
Wentzel, M., Berlin.
Wernick, Dr. W., Stralsund.
Wheeler, A. S., Cambridge.
Wheeler, Prof. Dr. H. J., Kingston.
Widmar, W., Graz.
Widmer, B., Zürich.
Wiechell, Dr. H., Witkowitz.
Wilberg, E., Charlottenburg.
Wildt, H., Freiburg.
Wilhelmy, G., Groningen.
Windaus, Dr. A., Berlin.
Winston, Prof. Dr. J. H., Sidney.
Winter, E., München.
Wisbar, Dr. G., Berlin.
Wolfes, Dr. O., Berlin.
Wolff, C., Freiburg i. B.
Wolff, H., Mannheim.
Wolff, L. C., Amsterdam.
Wolfram, H., Königsberg i. Pr.
Zechner, E., Graz.
Zeiss, W., Erlangen.
Zipser, A., Graz.
Zöhls, A., Giessen.
Zwerger, R., Graz.

Buchdruckerei A. W. Schade, Berlin N., Schulzendorferstr. 26.

L. D.
OSKAY



B. U.
CNSAV

GEBR. A. EMISCH, BERLIN S.

H. Mohr

ERINNERUNGEN AN FRIEDRICH MOHR.

In dem Nachruf, welcher in diesen Berichten 12 [1879], Bd. II. S. 1932 dem verstorbenen Friedrich Mohr gewidmet war, wird eine eingehendere Studie über die Würdigung seiner Verdienste in Aussicht gestellt. Es wurde schon damals hervorgehoben, dass Mohr auf verschiedenen naturwissenschaftlichen Gebieten thätig gewesen sei, seine Ansichten aber keine ungetheilte Anerkennung gefunden hätten; sie zogen vielmehr dem Verstorbenen mannigfache Gegnerschaft zu und wurden in der That auch sehr schroff vorgetragen. Letzterem Umstande ist es wohl zuzuschreiben, dass Mohr's Name nach seinem Tode zeitweise in der Wissenschaft in Vergessenheit gerieth; daher war seinen Freunden das Auftauchen von Briefen sehr erwünscht, welche Justus von Liebig seiner Zeit an den Verstorbenen gerichtet hat. Diese Correspondenz, welche sein Sohn demnächst veröffentlichen wird, ist geeignet, das Ansehen Mohr's zu heben, da sie Zeugniss davon ablegt, wie grosse Stücke Liebig auf diesen seinen Freund gehalten hat.

Karl Friedrich Mohr, 1806 zu Coblenz geboren, absolvirte das Gymnasium in seiner Vaterstadt, studirte 1828 in Heidelberg unter Gmelin Chemie und setzte seine Studien in Berlin und Bonn fort. Nach seines Vaters Tod übernahm er 1840 dessen Apotheke in Coblenz und führte das Geschäft bis zum Jahre 1856, immer nebenher mit wissenschaftlichen Arbeiten beschäftigt.

Die vorliegende Correspondenz zwischen Liebig und Mohr beginnt mit dem Jahre 1834. Liebig sucht Mohr's Arbeiten in den Annalen zu verwerthen, und es erscheinen in dieser Zeitschrift eine Reihe von (etwa 30) Abhandlungen.

Aus den Briefen geht ferner hervor, dass Liebig Mohr als Redacteur für die Annalen zu gewinnen suchte; wenn auch diese Verbindung nicht lange dauerte, so wurden die Freunde durch ihr Aufhören doch nicht entzweit, wovon die nachfolgenden Briefe Zeugniss geben:

Giessen, den 24. Januar 1838.

Werthester Freund!

»Hr. Winter machte mir heute einige Bemerkungen in Beziehung auf den Vorbericht, in welchem ich die Veränderung in der Redaction anzeige, und ich finde sie so begründet, dass ich Sie hiermit ersuchen wollte, folgende Phrase zu Ende einzuschalten:

»Die umfassende und mühsame Bearbeitung der Pharmacopoea universalis macht es Hrn. Dr. Mohr wünschenswerth, mehr Zeit zu seiner Verfügung zu erhalten, als er bis jetzt darauf verwenden konnte. Mit seinem und des Herrn Medizinalrath Merck Rücktritt bleiben aber die früheren Verhältnisse ungeändert, beide Herren werden nach wie vor als Mitarbeiter thätigen Antheil an dem Journale nehmen.«

Sie können wohl ermessen, wie unangenehm mir in dem gegenwärtigen Augenblicke unsere Trennung ist, allein die Verschiedenheit unserer Ansichten macht sie unerlässlich. Ich achte und ehre die Meinungen eines Jeden, und, wenn ich nicht Gründe habe, ihnen entgegenzutreten, so lasse ich sie unangefochten. Seit 5 Jahren bemühe ich mich mit Aufbietung aller meiner Kräfte, um einer Ansicht über die Constitution der organischen Körper den Sieg über eine andere zu verschaffen, die ich für eine blosse Fiction halte. Ueberall und an allen Orten haben meine Gründe Eingang gefunden. Sie haben allein das Ganze wieder auf den schwankenden Fuss gestellt, wo die Sache früher stand, in dem Journal, was bis jetzt die Hauptstütze dieser Ansicht war. Zwischen uns beiden konnte dies einen Gegenstand der Discussion abgeben, denn an und für sich ist das, was Sie sagten, die Meinung einer Person; als Berichterstatter sind Sie aber Organ des Journals und Sie mussten Ihre Kraft mit der meinigen vereinigen, anstatt sie gegen mich zu wenden. Dass dies zu einer Trennung führen musste, konnten Sie sich nicht verhehlen, wenn ich nicht meine Selbstständigkeit aufgeben wollte. Lassen Sie uns darüber nicht mehr sprechen, ich wünsche damit unsere freundlichen Verhältnisse nicht gestört zu sehen. Niemand erkennt wie ich das Gute an, was Sie zu leisten vermögen und vollbringen werden; ich habe in meinem Leben mehr gearbeitet als viele andere und weiss den Werth einer Arbeit zu schätzen. Sie können darauf rechnen, dass weit entfernt, Ihnen entgegenzutreten, alle Ihre Leistungen stets an mir den eifrigsten Vertreter und alle Anerkennung finden werden. Bei meiner Art zu denken, haben alle persönlichen Berührungen in wissenschaftlicher Hinsicht nicht den mindesten Einfluss auf meine Denkungsweise, und wenn ich auch früher manchem wehe gethan habe, so bin ich doch überzeugt, dass in diesem Augenblick keiner die Meinung hegt, als habe kleinlicher Neid oder sonst eine niederträchtige Ge-

stimmung Antheil daran gehabt. Ich habe ein grosses und schönes Ziel mit Aufopferung meiner selbst verfolgt, und dieses Ziel ist erreicht. Die chemische Literatur Deutschlands ist selbstständig geworden und nicht mehr wie früher dem Hohn und der Verachtung des Auslandes preisgegeben; bei meinem zweijährigen Aufenthalte in Paris habe ich darunter gelitten, es wird kein Deutscher mehr darunter leiden«.

Freundlichst der Ihrige

Just. Liebig.

Giessen, den 26. Juni 1840.

Theurer Freund!

»Es war mir leid, Sie nicht mehr vor Ihrer Abreise gesehen zu haben, ich wollte Ihnen den Vorschlag machen, sich die Bände des Journal de pharmacie, die Sie früher den Wunsch äusserten zu benutzen, mitzunehmen, ich kann die früheren wochenlang ganz gut entbehren. Kommen Sie recht bald wieder, Sie sind stets herzlich willkommen. Ein so feuriger Geist wie der Ihrige bedarf zuweilen der Brennstoffe, die hier niemals fehlen. So wenig ich auch von der Elektricitätslehre verstehe, so hat mich die Unterhaltung mit Buff darüber höchlichst interessirt, ich habe mit ihm nachher noch vieles darüber gesprochen und Ihr letzter Brief wird ihn, wie ich glaube, veranlassen, sich mit Ihnen in Correspondenz zu setzen. Der Gedankentausch so unterrichteter Männer muss meiner Meinung zu einem guten Resultate führen, es ist aber nöthig, dass beide die gegenseitigen Gründe erwägen, ohne das zu verwerfen, was sich nicht erklären lässt; an einem gewissen Punkte werden und müssen sich die Meinungen ausgleichen. — —

Zur Bestimmung von Kohlensäure dem Volumen nach bei Analysen am Braunstein, kohlensauren Mineralien scheint mir Ihre Methode der Messung sehr anwendbar zu sein«.

Von Herzen der Ihrige

Dr. Just. Liebig.

Giessen, den 24. Mai 1842.

Mein theuerster Freund!

»Sie sind ein merkwürdiger Mann, Sie haben mit einer Schärfe des Geistes, die mich in Erstaunen setzt, die Lehren aufgefasst, von denen ich zwar die Hoffnung hegte, dass sie in die Medizin eingreifen würden, zu deren Anwendung mir aber leider Talent und Kenntniss fehlen. Sie als Arzt würden die Revolution, die sich vorbereitet, zu ihrer völligen Entwickelung geführt haben. Die Aerzte verstehen

uns nicht, es wird ein halbes Jahrhundert dauern, ehe sie auf den Standpunkt sind, der ihnen gestattet, eine wahre Einsicht in den Lebensprocess zu gewinnen. Warum sind Sie nicht Arzt geworden? Wahrlich ich beklage es in meinem und in dem Interesse aller Menschen.

Tausend Dank für Ihre interessanten Mittheilungen; sobald ich das Buch habe, erhalten Sie das erste Exemplar. Für die Besorgung der Eisengussgefässe auf der Sayner Hütte meinen besten Dank.

Lassen Sie mich doch etwas näheres über den Aspirator wissen. Ich möchte ihn gerne haben«.

Von Herzen Ihr treuer Freund

Just. Liebig.

In das Jahr 1837 fällt auch die Veröffentlichung einer Abhandlung von Mohr in Baumgärtner's Zeitschrift für Physik, Band 5, Seite 419, über die Natur der Wärme, welche für den Verfasser selbst in Vergessenheit gerathen war und in seinem Buche »Allgemeine Theorie der Bewegung und Kraft«, das 1869 erschien, wieder abgedruckt wurde. Verschiedene Physiker haben mit Interesse von den Ansichten Mohr's über die Energie aus so früher Zeit Kenntniss genommen. Prof. Planck sagt in seinem von der philosophischen Facultät in Göttingen preisgekrönten Buche über das Princip der Erhaltung der Energie, Leipzig, Verlag von Teubner, 1887, Fol. 21:

»Wie weit aber einzelne Physiker schon in der Erkenntniss der Einheit und gegenseitigen Verwandelbarkeit der verschiedenen Naturkräfte gekommen waren, das zeigt am Besten folgende Stelle aus einer Abhandlung von K. Fr. Mohr über die Natur der Wärme, in welcher der Verfasser, hauptsächlich angeregt durch die Versuche von Melloni und Rumford, lebhaft für die dynamische Theorie der Wärme eintritt: Ausser den bekannten 54 chemischen Elementen giebt es in der Natur der Dinge nur noch ein Agens, und diess heisst Kraft, es kann unter den passenden Verhältnissen als Bewegung, chemische Affinität, Cohäsion, Elektricität, Licht, Wärme und Magnetismus hervortreten, und aus jeder dieser Erscheinungsarten können alle übrigen hervorgebracht werden. Dieselbe Kraft, wenn sie den Hammer hebt, kann, wenn sie anders angewendet wird, jede der übrigen Erscheinungen hervorbringen.«

Da jede Andeutung für eine Zahlenangabe Mohr's für das mechanische Wärmeäquivalent fehlt, kann man Planck nur beipflichten, wenn er beim Citiren der Mohr'schen Arbeit sagt:

»Man sieht: es ist nur noch ein Schritt bis zur Frage nach dem gemeinschaftlichen Maass aller dieser als gleichartig erkannten Naturkräfte«,

und wenn er und andere Physiker Mohr's Genialität zwar anerkennen, ihm aber erhebliche Leistungen in dieser Wissenschaft, die einen entscheidenden Einfluss ausgeübt hätten, nicht zuschreiben können.

Von bleibendem Interesse sind Mohr's Leistungen auf pharmaceutischem Gebiete, wie dies von Geheimrath Schmidt, Prof. der Pharmakologie in Marburg, in folgendem Briefe anerkannt wird:

Marburg, den 12. Juli 1900.

»Das bleibendste Verdienst, welches sich Mohr um die Pharmacie erworben hat, ist der Ausbau der Maassanalyse, die für den Apotheker die gleiche Wichtigkeit besitzt, wie für den Techniker. Auch von den Methoden, welche Mohr in früheren Jahren zur Darstellung und Prüfung pharmaceutischer, chemischer und galenischer Präparate gab, ist heute noch Vieles im Gebrauche.

Grosse Verdienste hat sich Mohr um die praktische Pharmacie durch sein in mehreren Auflagen erschienenes Lehrbuch der pharmaceutischen Technik erworben. In den 60-er und auch noch in den 70-er Jahren war dieses Buch in den meisten Apotheken als zuverlässiger Rathgeber zu finden. Seit dieser Zeit haben sich jedoch die Verhältnisse in den Apotheken so verschoben, dass man derartige Bücher nicht mehr braucht. Der jüngeren Generation der praktischen Apotheker ist dieses Buch daher unbekannt. Von ebenso grosser Bedeutung sind die Commentare zur preussischen und deutschen Pharmacopöe gewesen, die zu Lebzeiten Mohr's überall zu finden waren, umsomehr, als es die einzigen in ihrer Art waren. In diesen Commentaren hat Mohr den Inhalt der Pharmacopöeen mit dem ihm eigenen Scharfsinn einer erschöpfenden Kritik unterzogen und hierdurch wesentlich zur Verbesserung der Pharmacopöe-Vorschriften nach Form und Inhalt beigetragen. Nach dem Tode Mohr's ist dieser Commentar nicht wieder aufgelegt, da von 3, später 4 anderen Autoren derartige Bücher erschienen, die zum Theil auf der Basis des Mohr'schen Commentars standen.

Die späteren Jahre Mohr's sind der Pharmacie kaum zu Gute gekommen, da sie sich fast nur geologischen und physiologischen (Gährung u. s. w.) Problemen zuwendeten. Trotzdem ist auch noch heute der Name »Mohr« in pharmaceutischen Kreisen ein sehr bekannter und hochgeschätzter.

Gerade die Titrirmethode, welche Schmidt hier als für die Apotheker wichtig bezeichnet, ist es, mit welcher Mohr sich vom Jahre 1852—1864 eingehend beschäftigte, besonders nachdem seine

Apotheke verkauft war und er sich auf seinem Landhaus bei Coblenz ganz der Wissenschaft widmen konnte. Wenn seine Gegner behaupten, dass die hervorragendsten Titrirmethoden nicht von ihm herrührten, so ist ein derartiger Anspruch auch niemals von ihm erhoben worden. Er überschrieb vielmehr in der ersten Auflage in der Eintheilung seines Buches die einzelnen Abschnitte mit dem Namen desjenigen Forschers, welcher die betreffende Titrirmethode einführte: »Gay-Lussac, Marguerite, Robert Bunsen, August Streng« und fügte diesen dann seine eigenen Methoden unter der Aufschrift »Friedrich Mohr« hinzu. Ihm gebührt unbedingt das Verdienst, die in der Literatur zerstreuten Titrirmethoden gesammelt, nach einheitlichen Gesichtspunkten zusammengestellt und durch schätzenswerthe Neuerungen bereichert zu haben.

So führte er z. B. die Oxalsäure zur Benutzung in der Maassanalyse ein, bei Chlorbestimmungen, für welche bisher nur Fällungsanalysen üblich waren, das chromsaure Kalium als Indicator und als constante Eisenverbindung bei der Titerbestimmung das Doppelsalz von schwefelsaurem Eisenoxydul und schwefelsaurem Ammonium etc. Nach seiner Angabe wurden für die Untersuchung von Soda, Chlorkalk etc. grössere Mengen eingewogen, gelöst, die Lösung auf ein Liter gestellt und davon ein aliquoter Theil durch die Pipette zur Analyse entnommen, ein Verfahren, welches, von der Technik aufgenommen, von der grössten Bedeutung für die Controllanalysen geworden ist. Es wurde dadurch vermieden, auf feinen analytischen Waagen geringe Substanzmengen für die Analysen einzuwiegen; hierdurch kommen gewissenhafte Laboranten, die nicht Chemiker zu sein brauchen, in die Lage, Techniker durch rasche Ausführung exacter Analysen zu unterstützen, sodass seitdem ein rationellerer Betrieb geführt werden konnte.

Mitte des vorigen Jahrhunderts beschränkten sich in Sodafabriken die Titrationen auf die Bestimmungen des Gehaltes von Natron durch Säure und mögen bei der Rhenania in Stollberg täglich etwa 50 Untersuchungen ausgeführt worden sein. Heute machen ebendaselbst 16 Laboranten täglich etwa 650 Analysen, nämlich:

Beim Bleikammerbetrieb . . .	2 Laboranten	80	Titrationen
Bei der Sulfatfabrication . . .	1 »	56	»
» » » n. Hargraeves	2 »	78	»
Im Chlorbetrieb	4 »	230	»
In der Sodafabrik	3 »	137	»
In verschiedenen anderen Betrieben	4 »	60	»
	16 Laboranten	641	Titrationen.

Hieraus geht die Wichtigkeit der Maassanalyse für die Grossindustrie wohl zur Genüge hervor, während in vielen anderen In-

dustriezweigen die Titrirmethoden ebenfalls nützliche Anwendung gefunden haben.

In kurzer Aufeinanderfolge erlebte Mohr's Titrirbuch eine Auflage nach der anderen; das Buch fehlte in keinem Laboratorium, der beste Beweis dafür, wie sehr dasselbe von allen Seiten geschätzt wurde.

Liebig verfolgte Mohr's Titrirmethoden mit Interesse und Anerkennung, wie die folgenden Auszüge aus verschiedenen Briefen beweisen:

München, den 27. Januar 1853.

Mein theurer Mohr!

— — — — — — — — — — — — — — —

Für die Uebersendung Deines Commentars und der neuen Auflage Deines Apothekerbuches meinen besten Dank. Du hast übrigens Unrecht, zu glauben, es sei nöthig gewesen, die Bücher aufzuschneiden, damit ich sie lese. Deine Bücher lese ich immer. Du hast vieles Neue hinzugefügt, lauter Dinge, die unsereins gut brauchen kann und wofür Dir alle, welche arbeiten, Dank wissen müssen. Der Spass, dass man die langweilige Arbeit über Amylum nicht zu kennen braucht, um Kleister zu machen, ist sehr gut. Warum hast Du Deine Titrirgeräthe in dem Buch nicht beschrieben? Bedenke, wie nützlich es wäre, wenn diese in die Apotheke eingeführt würden; sie wären anwendbar und gut für tausend Arzneibereitungen. Anstatt zu wiegen, zu messen: das Messen ist ja weit einfacher. Ein Mann wie Du kann und soll den Anfang machen und zu den vorhandenen ein neues Princip in grosser Anwendung bringen. Ich habe eine Beschreibung Deiner Pipetten und Büretten gehört und wünsche sehnlichst, diese Instrumente nach Deiner Angabe verfertigt zu besitzen. Du bist vielleicht so gut, mir eine Pipette und eine Bürette als Muster zu besorgen.

Dein treuer

Justus Liebig.

München, den 15. Mai 1853.

Mein theurer Freund!

— — — — — — — — — — — — — — —

Deine graduirten Pipetten sind sehr bequem und genau, dabei praktisch, wie alles, was Du machst. Unter Deinen Händen nehmen die chemischen Geräthe sogleich eine andere Gestalt an; es ist doch eigentlich auffallend, wie wenig Geschick in dergleichen Dingen verbreitet ist; man hat zwar die Pipetten von Gay-Lussac etc. verbessert, aber es waren doch keine eigentlichen Verbesserungen: sie waren nur anders; das war alles, kein neuer Gedanke. Durch meine

Harnstoff-Arbeit habe ich viel mit Titrirungen zu thun gehabt und weiss deshalb Deine Verbesserungen zu schätzen; ob der Kautschuk bei salp. Quecksilberoxyd lange sich erhalten wird?«

Dein treuer

Justus Liebig.

München, den 16. December 1856.

Mein theurer Mohr!

»Für Deinen Brief voll der interessantesten Neuigkeiten meinen besten Dank. Wenn Du gerecht sein und nachsehen willst, so wirst Du finden, dass unsere Correspondenz mit einem Briefe von mir und nicht umgekehrt ins Stocken gerathen ist. Dass ich Dein Titrirbuch auc' ohne Deine Aufforderung angesehen hätte, versteht sich wohl vo. selbst, und es ist ein Scherz, wenn Du glaubst, dass ich dazu e. es Anstosses bedürfe; ich soll Dir meine Ansicht darüber sagen und ich glaube, es ist genügend, wenn ich die Meinung ausspreche, dass es gut, sehr gut und sehr nützlich ist; manches ist etwas breit gehalten, aber dies schadet nicht und ist für viele nothwendig. Du hast Dir ein wahres Verdienst erworben, und, indem Du das isolirt Herumschwimmende gesammelt und in ein System gebracht hast, ist der Analyse dadurch ein neues und eigenes Gebiet für immer gewonnen. Alle Deine Methoden sind bei mir in beständigem Gebrauch«.

Von Herzen Dein treuer

Justus Liebig.

In der Nähe der Mohr'schen Villa bei Coblenz wurde eine chemische Fabrik betrieben, bei welcher Mohr geschäftlich betheiligt war. Dieselbe gerieth im Jahre 1864 in Concurs, wodurch Mohr grössere Zahlungen zu leisten hatte und gezwungen war, eine Stellung zu suchen, in welcher er mehr verdiente als dies bei seiner mehr wissenschaftlichen Thätigkeit möglich war. Er siedelte 1864 nach Bonn über, wurde durch Vermittelung Ihrer Majestät der Kaiserin Augusta dort Professor und las daselbst Pharmacie und Toxikologie bis zu seinem Tode im Jahre 1879.

In wissenschaftlichen Vereinen, namentlich im naturhistorischen Verein von Rheinland und Westfalen, traf er mit den Geologen zusammen und gerieth mit denselben in heftige Auseinandersetzungen, indem er ihnen Mangel an Kenntnissen in der Chemie vorwarf.

Er verfolgte die Studien auf diesem Gebiete, mit welchen er sich schon früher beschäftigt hatte, mehr und mehr und schrieb sein Buch »Geschichte der Erde«, welches mehrere Auflagen erlebte. Bemerkenswerth sind darin seine Theorien der Steinkohlenbildung und die Lehre von der Entstehung der Gesteine. Er huldigte hierbei hauptsächlich neptunistischen Anschauungen und liess sogar den Basalt

auf wässrigem Wege entstehen. Bemerkenswerth sind die nachfolgenden Auszüge aus Briefen Liebig's an Mohr, in welchen auch die geologischen Anschauungen zur Sprache kommen:

München, 13. Aug. 1859.

Mein theurer Mohr!

»Es ist in der That, was das Chemische betrifft, eine greuliche Wirthschaft in der Geologie. Man sollte denken, die Geologen müssten gründliche Kenntnisse in der Chemie haben und keiner könnte etwas machen ohne sie, und doch verstehen weder die Engländer noch die Deutschen etwas davon. Dies macht denn, dass Du viele Schwierigkeiten zu überwinden hast, um Deinen Ansichten die richtige Würdigung zu verschaffen. Geduld muss man schon haben. Nimm Dir ein Beispiel an mir und wie es mir mit den Bauern geht. Schlage nur nicht gleich — nach Deiner Natur und Gewohnheit (Du nimmst mir dies nicht übel) — mit dem Kolben darein. Die Leute bedürfen eher Belehrung als Streit«.

Ich bin wie immer Dein treuer

Just. Liebig.

München, den 1. December 1867.

Mein theurer Mohr!

»Du bist ein guter treuer Freund; dies habe ich in Deinem Aufsatze in Auerbach's Kalender gesehen, den ich mir gleich verschaffte. Vielleicht, so scheint es mir, sind Deine Farben zu stark aufgetragen. Wenn ich so mein Leben übersehe, so ist doch im Ganzen die Wirksamkeit eines einzelnen Mannes sehr gering, und man muss sich stets auf die neue Generation verlassen; die alte ist nicht zu bekehren: dies sah ich an den Landwirthen, zuerst mussten die alten aussterben, wenigstens die Stimmführer, und so erlebte ich denn manche Erfolge, weil ich inzwischen alt wurde. In allen neuen Dingen ist der Kampf ein langer, und man muss vor allem eine grosse Portion Geduld in sich ansammeln. Ich sprach oft mit dem hiesigen Paläontologen Professor Zittel, einem jungen, sehr begabten Manne, von Deinem Buche; er sagt, dass in Deinem Buche unendlich viel Wichtiges sei, aber in vielen Deinen Hauptansichten über Steinkohlenbildung, Hebung der Gebirge etc. könne er nicht mit Dir übereinstimmen. Es sei Dir nachtheilig, dass Du nicht grosse Reisen gemacht und mehr gesehen hättest. Ich weiss, wie mir es anging; obgleich ich Recht im Ganzen hatte, so wurden mir doch einzelne Thatsachen als irrig nachgewiesen, und man glaubte damit meine Lehre widerlegt, obwohl es an und für sich ganz gleichgültig gewesen wäre, ob ich diese Thatsachen aufgenommen hätte oder nicht; so wird es denn bei Dir sein«.

Dein treuer

Justus von Liebig.

München, den 29. Januar 1868.

Mein theurer Mohr!

Ich schreibe Dir heute einige flüchtige Zeilen, um Deine Unruhe zu beschwichtigen. Ich stecke tief in einer Arbeit über Ernährung und Nahrungsmittel, und wie immer bin ich in einem solchem Zustande des Geistes, dass gar nichts Anderes Interesse für mich hat und in meinen Kopf hineingeht. Ich habe in Deinem Buche geblättert, aber so gut wie Nichts gelesen; ich bin nicht eine von den Naturen, die im Sommer Holz machen, um es als Wintervorrath zu gebrauchen; ich sammle mir die Kenntnisse erst dann, wenn ich sie zu etwas gebrauche; darum bin ich unwissend wie ein Kind in allem, womit ich mich nicht beschäftigt habe und beschäftige. Der oberflächliche Einblick in Dein merkwürdiges Buch hat mich sogleich überzeugt, dass ich Nichts davon im Grunde verstehe und ein Studium von viel Vorhergegangenem brauche, um das, was Du bringst, zu würdigen. So lange ich voll bis zum Rande mit meinen eigenen Dingen bin, kann ich dies nicht.

Das eine Exemplar Deines Buches habe ich Max übergeben, der darüber berichten wird. Wie ganz falsch würdest Du mich beurtheilen, wenn Du glaubst, dass irgend eine Meinungsverschiedenheit mit Dir oder einem Anderen in Ansichten den allergeringsten Einfluss auf mich haben könne. Ansichten sind auf Vorstellungen basirt, die ihrer Natur nach veränderlich sind; darin liegt der Fortschritt; kein vernünftiger Mensch kann erwarten, dass die seinigen, welche vielleicht der richtige Ausdruck der in einer gegebenen Zeit bekannten Thatsachen waren, für immer gelten werden. Für mich nun im Besonderen sind alle Ansichten, die ich einmal gehabt, für immer abgestorben. Nicht so mit meinen Thatsachen, diese vertheidige ich, wenn nöthig, mit meinem Blute; denn es sind Dinge, die man sich unter den Füssen so geradezu nicht hinwegziehen lässt.

Den Standpunkt, den Du in Deinem Briefe gegen die bestehenden Ansichten einnimmst, kann ich nicht billigen. Du sagst, das Handwörterbuch sei voller falscher Formeln, und so seien eine Menge anderer Annahmen falsch. Ich will dies gar nicht bestreiten, aber Du musst durchaus Dich zu diesen Dingen anders stellen; Du bringst ein neues Licht in die Sache, und so erscheint denn alles anders beleuchtet; das frühere Licht war das Licht der Zeit, und wir waren froh, es zu haben. Gieb doch Deine Ansichten, ohne Steine auf die Vorhergegangenen zu werfen, denn dies hat gar keinen Zweck. Erfreue Dich daran, dass es Dir gelungen ist, was Anderen vor Dir nicht gelingen konnte und gieb was Du hast mit heiterem Gemüthe und ohne Bitterkeit im Hintergrunde. Du sprichst von Deinen Ansichten wie ein Verliebter von seinem Schatz, aber Verliebte hält

man in Beziehung auf richtige Beurtheilung der Eigenschaften ihrer Geliebten nicht für ganz competent, und so lasse Dir denn auch den Widerspruch gefallen, ohne Zorn und ohne zu glauben, dass Jemand persönlich gegen Dich sei. Du bist aber eine zu leidenschaftliche Natur, die noch zu viel Feuer der Jugend in sich hat, als dass ich hoffen könnte, Du würdest hören auf meine Worte. Aber ich werde Dich immer lieben. J. v. Liebig.

Das Gährpulver, wovon Marquart sprach, ist eine Mischung von trocknem, saurem, phosphorsaurem Kalk mit doppeltkohlensaurem Kali oder statt dessen mit doppeltkohlensaurem Natron und Chlorkalium: giebt ein wunderschönes, wohlschmeckendes Brod«.

München, den 6. August 1869.

Mein theurer Mohr!

»Dein Buch habe ich oft und wiederholt gelesen, es sind viele ganz vortreffliche Ideen darin, die sich auch fruchtbar erweisen werden. Wenn Du nur nicht eine so unbändige Natur wärest, die jeden Widerstand in den Boden treten möchte und tritt: Deine Ansichten würden unendlich weniger Opposition finden, wenn Du vermeiden könntest, Andere zu verletzen. Glaube nur nicht, die herrschenden Ansichten in der Gegenwart zu ändern, dies ist mir in viel einfacheren Fragen in der Landwirthschaft nicht gelungen; ich habe die Erfahrung gemacht, dass erst mit der jungen Generation eine Umwandelung der Ansichten eintritt; so lange die Alten die Herrschaft haben, bleibt es beim Alten. Man möchte es freilich früher erleben, und nicht Alle haben das Glück, was mir zu Theil geworden ist, nämlich alt genug zu werden, um die Saat reifen zu sehen. Ich wünsche Dir es von Herzen«.

Dein stets treuer

J. Liebig.

Der von Liebig erwähnte damalige Dr. Zittel, jetzige Präsident der Academie der Wissenschaften in München, Geheimrath von Zittel, welcher die Geschichte der Geologie und Paläontologie bis Ende des 19. Jahrhunderts geschrieben, erwähnt darin Mohr an verschiedenen Stellen und schreibt über seine Verdienste in der Geologie wie folgt:

München, den 25. Juli 1900.

»Der Brief von Liebig an Mohr, welchen Sie die Güte hatten, mir zu schicken, hat mich sehr interessirt. Er trägt ganz das charakteristische Gepräge des genialen Chemikers, zeigt aber auch, wie grosse Stücke er auf seinen Jugendfreund Mohr gehalten hat. Ich

lernte Mohr als ganz junger Mann flüchtig bei einer Naturforscher-Versammlung kennen. Er stand damals in schroffem Conflict mit den herrschenden Anschauungen und hatte eigentlich nur an Otto Volger einen allerdings sehr wortgewandten Bundesgenossen.

Sein geologisches Hauptwerk hat sehr anregend gewirkt und zwar in den weitesten Kreisen. Die Fachgenossen hielten sich zwar in sehr vielen Fragen gegen die revolutionäre Tendenz des Autors ablehnend, aber Jedermann hatte den Eindruck, dass ein genialer Mann die breitgetretenen Pfade verlassen und neue Bahnen gewiesen habe. Bleibenden Werth haben vor Allem seine Anschauungen über die Entstehung des marinen Kalksteins. Sie sind durch spätere Forschungen vollinhaltlich bestätigt worden. Wenig glücklich waren seine Ideen über Steinkohlen- und Gebirgs-Bildung, und auch die neptunistische Erklärung der Basaltgenesis erhielt sehr rasch durch die mikroskopischen Untersuchungen Zirkel's den Gnadenstoss.

Im Ganzen glaube ich sagen zu dürfen, dass Mohr's Verdienste um die Geologie mehr in der Kritik haltloser Hypothesen, als in der Aufstellung neuer Ideen oder in der Erforschung neuer Thatsachen bestehen. Er war als Geologe mehr befruchtender Literat als bahnbrechender Forscher. In der Geschichte unserer Wissenschaft wird darum der Name Mohr immer nur eine nebensächliche Bedeutung besitzen«.

Mohr's eigene Ueberschätzung seiner Verdienste auf geologischem Gebiete soll nicht geleugnet oder verschwiegen werden, denn »es hiesse den Todten beleidigen, schätzten wir seine Bedeutung so gering, dass sie den Hinweis auf Unvollkommenheiten nicht vertrüge«[1]). Unter den Chemikern nahm er jedenfalls seiner Zeit eine höchst beachtenswerthe Stelle ein. Manche praktische Handgriffe und sinnreiche Apparate rühren von ihm her, vor Allem aber erfreuen sich seine Verdienste um die Anwendung der Titrirmethode bei Technikern und Pharmaceuten einer so ungetheilten Anerkennung, dass die dankbare Erinnerung an den genialen Forscher nicht durch den Nachweis von Irrthümern Mohr's auf anderen Gebieten getrübt werden kann.

Robert Hasenclever

---

[1]) W. v. Oettingen in seiner Gedächtnissrede auf den Maler Geselschap.



Carl Scheibler.

CARL SCHEIBLER.

Wenn ich es im Folgenden unternehme, der Aufforderung des Vorstandes der Deutschen chemischen Gesellschaft folgend, dem verstorbenen Kaiserlichen Geheimen Regierungsrath und Professor der Chemie, Dr. Carl Scheibler, den Nachruf für die Berichte dieser grössesten Vereinigung von Chemikern zu schreiben, so empfinde ich zwar voll die Ehre, welche in der Ertheilung dieses Auftrages an mich, den Nachfolger Scheibler's in seinem Amte, liegt, aber auch die Schwierigkeit, die dadurch entsteht, nach den bereits bekannt gewordenen Nekrologen von Liebermann, Glanz, Stift, der »Zeitschrift des Vereins für Zuckerindustrie«, des »Centralblattes für die Zuckerindustrie« neue Gesichtspunkte vorzubringen. Man wolle daher mir nach beendigter Lectüre des Nachfolgenden wenigstens die Censur zubilligen, welche mein alter Gymnasialdirector in Prima als letzte für die lateinischen Aufsätze zu ertheilen pflegte: Ut desint vires, tamen est laudanda voluntas!

Vor länger als Jahresfrist habe ich selbst im Auftrage des Vereins der deutschen Zuckertechniker bei dessen Hauptversammlung in Stettin, dem Orte, von welchem der Anfang von Scheibler's Berühmtheit datirt, die Gedächtnissrede auf ihn gehalten. Dort war der gegebene Anknüpfungspunkt seine Thätigkeit in der Zuckerindustrie, dieser gewaltigsten der landwirthschaftlichen Industrien, und sein Wirken als Gründer der Stettiner polytechnischen Gesellschaft, welche ja heute noch florirt. An dieser Stelle können wir von dem Antheil ausgehen, welchen Scheibler an der Gründung der Deutschen chemischen Gesellschaft hatte. Es scheint mir dabei die Gelegenheit gegeben, eine Forderung der Gerechtigkeit zu erfüllen, indem ich darauf hinweisen möchte, dass nicht, wie von sehr vielen Chemikern angenommen wird, unser grosser Fachgenosse A. W. v. Hofmann den Anstoss zur Gründung unserer über den ganzen Erdball ihre Mitglieder zählenden Vereinigung gegeben hat, sondern Scheibler im Verein mit Geheimrath Prof. Dr. Wichelhaus und Dr. Martius. Ohne Zweifel hat freilich dann

das spätere Eintreten Hofmann's für die gegründete Gesellschaft einen grossen, vielleicht den grössesten Einfluss auf ihre beispiellose Blüthe und Entwickelung gehabt.

Nicht allein die Gewohnheit Scheibler's, mit den Bedingungen des praktischen Lebens praktisch zu rechnen, nicht nur sein Organisationstalent, seine persönliche Liebenswürdigkeit und Energie, nicht nur sein feuriger Eifer, mit welchem er alles angriff, was ihn interessirte, machten ihn geeignet, einer der Triumviri zu sein, unter deren Auspicien jene bedeutungsvolle Gründung im Jahre 1868, damals noch in bescheidenen Anfängen, sich vollzog, sondern auch seine wissenschaftliche Begabung und Leistungen berechtigten ihn dazu. Sein Name war damals schon mit Recht in Chemikerkreisen bekannt und anerkannt, und er brachte als Mitgabe das Interesse der landwirthschaftlichen Grossindustrie mit. Man könnte es als wunderbar bezeichnen, dass es ein Mann der Praxis war, welcher so bedeutungsvollen Antheil an der Gründung einer Gesellschaft hatte, die heute, nicht ausschliesslich, aber doch vorwaltend, der theoretischen Chemie dienstbar ist. Nun, die Unterschiede zwischen der sogenannten »reinen« und der »angewandten« Wissenschaft sind heute ganz und gar verwischt. Der Hochschullehrer verschmäht es heute nicht mehr, vorkommenden Falls seine Kenntnisse und Fähigkeiten der Praxis zur Verfügung zu stellen, und die pharisäische Ueberhebung des uneigennützigen reinen Wissenschaftlers ist total verloren gegangen. Das ist auch gut, denn welche ungeahnten Früchte hat es getragen, dass der Theoretiker sich nicht mehr von der Praxis zurückhält, dass er nicht mehr eine aus der Letzteren an ihn gerichtete Frage als eine unangenehme Störung betrachtet, sondern dass er selbst jetzt, freiwillig, von seiner noch vor wenigen Decennien vielfach unnahbaren Höhe herabsteigt und Baco von Verulam's Philosophie des Nützlichen, das jeder Handlung des Menschen anhaften müsse, praktisch bethätigt.

So liegt auch die Bedeutung Scheibler's zu allermeist auf dem Gebiete der angewandten Chemie, der chemischen Praxis. Wohl hat auch er eine stattliche Anzahl rein theoretischer Arbeiten geliefert, doch hat er für die Theorien und Hypothesen des chemischen Lehrgebäudes weniger geleistet, als für die Anwendung derselben auf die Bedürfnisse des täglichen Lebens.

Von seinen theoretischen Arbeiten verdienen erwähnt zu werden seine Untersuchungen über Verbindungen des Amyls mit Antimon, über wolframsaure Salze, über das Betaïn, die Metapectinsäure, die Arabinsäure, die Arabinose, die Glutaminsäure, das Dextrin, die Dextringährung, das Saccharin, die Raffinose, den Arabit, den Quercit, die Sorbinose,

die Melibiose und Melitriose, die Mellithsäure (gemeinsam mit Baeyer) u. a. m. Es ist unmöglich, die fast 200 Publicationen Scheibler's hier sämmtlich aufzuführen und zu würdigen; der ihm von E. Glanz gewidmete Nachruf bringt sie in der Neuen Zeitschrift für Rübenzuckerindustrie im Bande XLII, Seite 145, erschöpfend aufgeführt, auch die polemischen Schriften, welche nicht immer und nicht dauernd allgemeines Interesse haben, finden sich, mit Ausnahme übrigens der aus den letzten Jahren, an der angegebenen Stelle vor.

Die kurze Betrachtung der hier aufgezählten, theoretische Stoffe behandelnden Themata beweist zur Genüge, dass Scheibler neben seinem Streben zur Förderung der Technik auch das Interesse an solchen Fragen wach hielt, deren Beantwortung zunächst keine besondere praktische Bedeutung besass. Auf der anderen Seite wird man gerade beim Studium dieser Arbeiten Scheibler's finden, dass er auch die Ergebnisse der aufgeführten Publicationen später praktisch zu verwerthen wusste, wie z. B. seine Kenntnisse der Wolfram-Verbindungen ihm später die besten Dienste bei der Untersuchung der chemischen Bestandtheile der Rübe leisteten.

Weit wichtiger nun aber als diese Arbeiten sind diejenigen, welche Scheibler im Dienste der Landwirthschaft und Industrie publicirte. Arbeiten, welche theils die Schaffung und den Ausbau einer chemischen Betriebscontrolle, theils die Erforschung des Chemismus fabricativer Processe, theils die Prüfung neuer chemischer Fabricationsmethoden oder die selbstthätige Schaffung solcher im Auge hatten. Schon in Königsberg, als Assistent Werner's, hatte er einen sehr brauchbaren Apparat zur Untersuchung von Mergeln construirt, der heute noch nicht vergessen ist. Sonst war seine Thätigkeit in Königsberg mehrere Jahre lang fast ganz ausgefüllt durch Salpeter- und Schiesspulver-Untersuchungen während des Krimkrieges, und es ist wohl möglich, dass ihm diese Thätigkeit bei seinen späteren Melinituntersuchungen zu statten kam. Seine bedeutsamste Wirksamkeit jedoch, die auf dem Gebiete der Rübenzuckerindustrie, beginnt in Stettin, wohin er 1858 als Assistent an die heute noch florirende Pommersche Provinzial-Zuckersiederei kam. Er trat damit in die derzeit noch rein empirisch betriebene Zuckerindustrie ein und erkannte sofort, welch' reiches Arbeitsfeld hier vor ihm lag. Eine günstige Fügung wollte es, dass er in dem intelligenten Leiter der Fabrik, R. Müller, einen Chef fand, der seinem Streben gern entgegen kam und ihn förderte, wo er konnte. In die Zeit vom Jahre 1859—1866, wo er Stettin verliess, fallen eine grosse Anzahl seiner wichtigsten Arbeiten, vor allem die 1859 erfolgte Publication eines Apparates zur Bestimmung des kohlensauren Kalks in der damals zur Reinigung der Rübensäfte noch allgemein angewandten Knochenkohle. Dieser Apparat machte ihn sofort führend unter den

damaligen Fachleuten der Rübenzuckerindustrie, und Scheibler hat es verstanden, geistig diese Führerstelle bis zu seinem Lebensende sich zu bewahren. Jenen Arbeiten folgte das wichtige Verfahren zur Aschebestimmung in den Zuckern, welches heute noch angewandt wird, und vom Jahre 1864 an erschienen dann in rascher Folge die Untersuchungen über die sogenannten Nichtzuckerbestandtheile der Rübe und die Rolle, welche dieselben für die Fabrication spielen. Durch diese Arbeiten über Pectin- und Arabin-Substanzen, Dextrin, Amide wie Asparagin, Glutamin, Betaïn, hat Scheibler auch in hohem Maasse fördernd auf die Entwickelung der Pflanzenchemie gewirkt, mit welcher sich derzeit noch nicht allzuviel Forscher beschäftigten, denen seine exacten und eleganten Methoden unübertroffene Vorbilder gaben. Daneben brachten ihn diese Untersuchungen dem landwirthschaftlichen Theil der Zuckerindustrie näher, wie in seiner wichtigen Arbeit über die Aenderung der Zusammensetzung der Rübe während ihres Wachsthums. Man kann unbedenklich sagen, dass diese Untersuchung für den Rübenbau bestimmend gewesen ist, und wird bei der Lectüre dieser Untersuchung Scheibler die Bewunderung für seinen Weitblick nicht versagen können. Diese Arbeiten haben dann später noch weitere Früchte in den Methoden Scheibler's zur Nutzbarmachung der kali- und stickstoff-haltigen Endlaugen der Melassseentzuckerung (und Melassebrennerei), sowie der Thomasschlacken, für die Landwirthschaft getragen.

Zwischen diesen wichtigen, ja bahnbrechenden Untersuchungen laufen nun noch eine Anzahl analytischer Arbeiten, z. B. über die Klärung von Zuckerlösungen, Untersuchung von Saturationsgasen auf Kohlensäuregehalt, Fehlerquellen der optischen Zuckerbestimmung, Untersuchungsmethode zur Bestimmung des Kalkgehaltes des Scheidekalks, Untersuchung der einzelnen Fabrikproducte auf ihren Zuckergehalt u. a. m.; endlich schuf er an Stelle des bis dahin angewandten ungenauen Polarisationsapparates ein brauchbares, genaues Instrument (1867), welches unter dem Namen Soleil-Scheibler'scher Polarisationsapparat bald allgemein in Gebrauch kam.

Daneben hatten sein reicher Geist und seine ungewöhnliche Arbeitskraft ihm noch Zeit gelassen, die blühende polytechnische Gesellschaft in Stettin zu gründen, und in das Jahr 1863 fällt die Entdeckung seines ersten, wichtigen, technischen Fabricationsverfahrens: des sogenannten Elutionsverfahrens zur Ausscheidung des Zuckers aus der Rübenmelasse als dreibasischer Zuckerkalk und Reinigung dieser Ausscheidung durch Waschen mit verdünntem Alkohol.

Auf dieser Arbeit, der ersten in dieser Richtung, welche mit wahrer Wissenschaftlichkeit durchgeführt wurde, basirt die später so wichtige Melassseentzuckerung, eine der secundären Industrien, welche beweisen, wie ein zeitweise geradezu verachtetes und lästiges Abfall-

product zu einer für die Mutterindustrie fast bedenklichen Bedeutung werden kann. Scheibler hat von diesem Verfahren einen klingenden Nutzen nicht gehabt, den vielmehr seine Schüler und Nacharbeiter gezogen haben. Trotz der sehr günstigen Begutachtung des in kleinerem Maassstabe durchgeführten Verfahrens durch eine ad hoc eingesetzte Commission von Theoretikern und Praktikern scheiterte die Ausführung im Grossen an der Schwierigkeit und Kostspieligkeit der Trocknung des Zuckerkalks. Dieses Problem wurde erst später von Verschiedenen auf verschiedene Weise gelöst.

Es kann nun nicht Wunder nehmen, wenn die in so rascher Folge erscheinenden Arbeiten Scheibler's den Verein der Deutschen Rübenzuckerfabricanten auf ihn aufmerksam machten. Man übertrug ihm 1864 die Redaction der damals noch recht wenig bietenden Vereinszeitschrift, die er in der Folge bis zum Jahre 1878 ausübte. Dies mag wohl in erster Linie dazu mitgewirkt haben, dass er 1866 sich von Stettin trennte und in Berlin auf eigene Rechnung, mit einer kleinen Subvention des Vereins, ein chemisches Laboratorium gründete, welches den Handelsinteressen der Industrie, der Forschung, dem Unterricht gleichzeitig geweiht war, und welches sich ausserdem auch die Aufgabe stellte, die Fabriklaboratorien mit guten und geprüften Utensilien zu versehen. Aus diesem Laboratorium sind dann die zahlreichen Schüler Scheibler's hervorgegangen, welche wohl alle bis an sein Lebensende warme Freunde und Verehrer ihres geistvollen und anregend wirkenden Lehrers geblieben sind. Aus diesem Laboratorium ist aber auch weiterhin eine stattliche Anzahl von Arbeiten in die Welt gegangen, die den Ruhm Scheibler's sowie seinen Einfluss dauernd vermehrten und befestigten. Es ist unmöglich, alle diese werthvollen und stets mit einem Ziel vor Augen in vollkommen exacter Weise ausgeführten Untersuchungen hier auch nur dem Namen nach aufzuführen; ich muss wiederholt hier auf die schon erwähnte Glanz'sche Zusammenstellung verweisen. Nur die wichtigsten und charakteristischsten kann ich erwähnen. So seine gekrönte Preisarbeit über ein Verfahren der directen Bestimmung des Gehaltes der Rohzucker an krystallinischem Rohzucker (1872), sowie über einen Apparat dazu, über das Rübengummi, das Gährungsgummi, das Dextran (1873—1879), über das specifische Gewicht des Zuckers und seiner Lösungen, über die sehr wichtige (patentirte) Methode der Zuckerbestimmung in den Rüben, über das Vorkommen von Vanillin in gewissen Rohzuckern, über das Saccharin (1880), über das Melassecntzuckerungsverfahren mittels Strontian (1882), weitere Arbeiten über das Saccharin (1884 und 1885), über die Nomenclatur der Zuckerarten (1885), über Raffinose (1885 und 1886), sowie die

oben schon aufgeführten, rein theoretischen Arbeiten, welche er zum Theil gemeinsam mit H. Mittelmeier publicirte. Auch mit Anderen hat Scheibler wichtige, gemeinsame Untersuchungen angestellt, so mit Liebermann, Kiliani, Marschall u. A.

Die Redaction der Vereinszeitschrift der deutschen Rübenzuckerindustrie führte Scheibler, der inzwischen auch Mitglied des Patentamtes, sowie Docent an der Königlichen Gewerbeakademie und an dem Königlichen landwirthschaftlichen Lehrinstitut geworden war, bis 1878. Aber schon 1877 traten in seinen Beziehungen zu dem Verein der deutschen Rübenzuckerfabricanten Trübungen ein, welche zu einer Trennung Scheibler's vom genannten Verein führten, in Folge deren er dann die »Neue Zeitschrift für Rübenzuckerindustrie« gründete. Nichts ist ihm wohl, nach seinen eigenen Mittheilungen gegen mich, schmerzlicher gewesen, als von dem fast erreichten Ziele, das neuerbaute Fachlaboratorium in der Königlichen landwirthschaftlichen Hochschule beziehen und leiten zu können, wieder zurücktreten zu müssen! Dem Schreiber dieser Zeilen, der an seiner Stelle die Leitung des »Vereinslaboratoriums« übernahm, ist der Ausdruck des Schmerzes in Scheibler's sonst so heiterem Gesicht unvergesslich geblieben, als Scheibler ihn in den nach seinen Angaben eingerichteten Räumen, vor Eröffnung derselben, im Jahre 1880 besuchte. Dies war wohl die düsterste Periode in Scheibler's Leben, und auch ich will bei ihr nicht länger verweilen. Was ihn damals mit tiefem Schmerz erfüllte, ist später zum Segen an ihm geworden. Wenige Jahre nach der Trennung von seinem Verein konnte er schreiben, dass er jetzt bereits so viel Einkommensteuer entrichte, als früher sein Gehalt als Vereinschemiker betragen habe. Er fand ein reiches Feld zur Verwerthung seiner Erfahrungen und Kenntnisse vor; in rascher Folge arbeitete er, nicht ohne Anlehnung an Bekanntes, seine Melasseentzuckerungsverfahren mit Strontian aus, nachdem er schon vorher eine neue Methode der Zuckerfällung aus alkoholischer Melasselösung unter dem Namen »Drevermann'sches Fällungsverfahren« sich hatte patentiren lassen. Weiter gewann sein Verfahren zur Gewinnung von Magnesia aus Dolomit Bedeutung, seine Methode zur Abscheidung von Gyps aus Stärkezuckerlösungen und seine verschiedenen Patente auf Nutzbarmachung der Phosphorsäure der Thomasschlacken. Alle diese, meist zu grosser Bedeutung gelangten Methoden und technischen Verfahren haben Scheibler reichen Gewinn gebracht, sodass er seine letzten Lebensjahre in seiner Villa »Magnesia« in der Buchenstrasse in Berlin in Behaglichkeit verbringen konnte.

Auch äussere Ehren sind Scheibler zu Theil geworden. Nachdem er im Jahre 1880 den Titel eines königlichen Professors erhalten, wurde ihm im Jahre 1888 der Charakter als Kaiserlicher

Geheimer Regierungsrath verliehen, wie ja allgemein bekannt ist, für seine Verdienste um die Untersuchung und Einführung des rauchlosen Pulvers in die Armee.

Nicht zu übergehen scheint mir die ausserordentlich interessante Abhandlung Scheibler's über die Geschichte der festländischen Rübenzuckerindustrie, welche er im Jahre 1895 im Auftrage des Vereins für die Rübenzuckerindustrie des deutschen Reiches unter dem Titel »Actenstücke zur Geschichte der Rübenzuckerfabrication in Deutschland« veröffentlichte (als preisgekrönte Festschrift). Er stellte darin die Unrichtigkeit französischer Prätensionen bezüglich der Priorität in der Einführung der Rübenzuckerindustrie fest und wies auf die hohen Verdienste Marggraf's, Achard's und des einsichtsvollen Königs Friedrich Wilhelm III um diese Industrie mit Nachdruck hin.

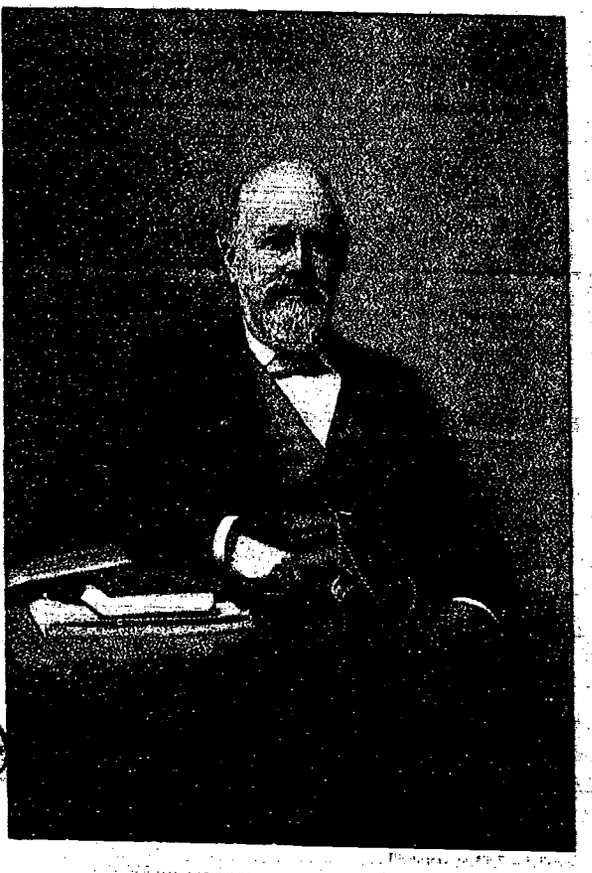
Unerwähnt darf auch nicht seine 1891 erschienene Arbeit »die Gehaltsermittelungen der Zuckerlösungen durch Bestimmung des specifischen Gewichts derselben bei der Temperatur von 15°« bleiben, welche von der Gründlichkeit und Ausdauer seiner Arbeitskraft und seines Fleisses glänzendes Zeugniss giebt.

Dagegen sei es mir gestattet, seine polemischen Schriften hier nicht einzeln aufzuführen. Nicht, weil darunter eine gegen mich gerichtete sich befindet — Scheibler und ich haben die letzten Jahre seines Lebens in herzlicher Collegialität mit einander verkehrt —, sondern weil sie fast ausnahmslos unter dem Einfluss einer allerdings vielfach berechtigten Verbitterung geschrieben sind und das Bild des Dahingegangenen nicht in ganz ungetrübten Lichte erstrahlen lassen. Er erinnert in diesen Streitschriften an Liebig, Kolbe u. A., und in einem Nachrufe soll man es vermeiden, die Klarheit und Reinheit des Bildes des Verstorbenen, soweit es die hehre und reine Wissenschaft interessirt, durch unwesentliches Beiwerk zu beeinträchtigen.

Mir scheint, als ob mit dem Gesagten das erschöpft sei, was die Gerechtigkeit uns gebietet, dem Entschlafenen zur Mahnung für spätere, jüngere Geschlechte nachzurufen. Ich habe versucht, den Entwickelungsgang und die Leistungen des Forschers, des Arbeiters auf dem Felde der Wissenschaft zu würdigen und darzulegen. Was Scheibler als Mensch bedeutete, ist vielen Lesern dieser Berichte wohl noch erinnerlich. Noch ist es uns, als lauschten wir seinen geist- und witzsprühenden Reden, sowohl in ernster wissenschaftlicher Zusammenkunft, als nach derselben, in geselliger Vereinigung. Wir alle wissen, welche bleibenden Verdienste er sich um die Deutsche chemische Gesellschaft, um das Hofmannhaus, um die unvergessliche, in Berlin tagende Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte im Jahre 1886 erworben hat, und besonders die Aelteren unter uns

werden manchmal an den gemeinsamen Versammlungsabenden den klassisch schönen Charakterkopf Scheibler's, den ein Defregger hätte malen sollen, auf dem Katheder des Vorsitzenden oder auf den Subsellien der bescheidenen Mitglieder, mit Gefühlen der Wehmuth vermissen, aber wir werden ihn und sein Wirken nie vergessen; vielleicht dürfen wir die Hoffnung hegen, dass einst in den herrlichen Räumen des Hofmannhauses sein Antlitz, in Marmor nachgebildet, in der Ruhmeshalle der Deutschen chemischen Gesellschaft den Eintretenden ein »salve collega« zurufen wird.

P. Degener.



B. Franklin

SIR EDWARD FRANKLAND.

Am 9. August 1899 starb zu Gelaa in der norwegischen Landschaft Gudbrandsdalen der hervorragende englische Chemiker Dr. Edward Frankland, unser Ehrenmitglied seit dem 15. December 1873. Wie meist beim Beginne des Hochsommers, hatte sich auch der nun Vierundsiebzigjährige, begleitet nur von seiner Secretärin, wieder nach dem geliebten Nordlande begeben, um beim Angelsport Erholung zu suchen und neue Kräfte zu sammeln, als er ahnungslos von einem Schlaganfalle betroffen wurde. Von seinen telegraphisch benachrichtigten Kindern erreichte nur eine Tochter den sterbenden Vater, wenige Stunden bevor sein Leben schloss.

Edward Frankland war am 18. Januar 1825 zu Churchtown bei Lancaster geboren. Nachdem er die Grammar-School letzterer Stadt absolvirt hatte, ging er nach London, um unter Playfair's Leitung im Laboratorium des »Museum of Practical Geology« Chemie zu studiren. Dort traf er bald mit Hermann Kolbe zusammen, der im Jahre 1845 auf Bunsen's Empfehlung von Playfair als Assistent berufen worden war. Die Freundschaft mit diesem jungen Deutschen ist für seine nächsten Schicksale und Arbeiten von entscheidendem Einflusse gewesen, denn bald nach Kolbe's Heimkehr wandte sich auch Frankland nach Deutschland, um zunächst in Bunsen's Laboratorium in Marburg und dann noch kurze Zeit bei Liebig in Giessen weiter zu arbeiten. In Marburg erwarb er 1849 die philosophische Doctorwürde auf Grund seiner Dissertation: »Ueber die Isolirung des Radicales Aethyl«. Dort lernte er auch seine erste Frau, Sophie, die Tochter des Geheimen Oberbaurathes Fick aus Cassel, im Hause ihres Bruders Ludwig, der damals Professor der Anatomie in Marburg war, kennen.

Nach England zurückgekehrt, wurde er 1851 auf den neuen Lehrstuhl der Chemie an »Owen's College« in Manchester berufen, wo er alsbald seinen Hausstand begründete. Nach nahezu sieben Jahren siedelte er als Vorstand der chemischen Abtheilung der medicinischen Schule in »St. Bartholomews Hospital« nach London

über. Im Jahre 1863 übernahm er als Faraday's Nachfolger die Professur der Chemie an der »Royal Institution of Great Britain« und 1865 an Stelle August Wilhelm Hofmann's diejenige am »Royal College of Chemistry«, welches später in die Normal School of Science« umgewandelt und 1881 in das »South Kensington Museum« verlegt wurde. 1868 wurde er zum Mitgliede der Königlichen Commission zur Erforschung der Verunreinigung der englischen Flüsse ernannt. 1873 verlor er seine schon seit einigen Jahren schwer lungenkranke, treffliche Frau, die ihm vier Kinder, zwei Söhne und zwei Töchter, hinterliess. Zwei Jahre darauf verheirathete er sich zum zweiten Male mit Ellen, der Tochter des »Barrister at Law« C. K. Grenside, die ihm zwei Töchter geschenkt, ihm aber im Januar 1899 nach längerem Leiden wieder entrissen wurde.

Im Jahre 1885 legte er seine Professur nieder und zog sich ganz auf seinen schönen Landsitz »The Yews« in Reigate, Grafschaft Surrey, zurück. Dort hat er als viel consultirte, erste englische Autorität in allen Fragen der Wasserversorgung und Wasserreinigung, von 1887 an als Friedensrichter der Grafschaften Surrey und London im Interesse des öffentlichen Wohles bis zu seinem Tode gewirkt.

Die beiden ersten wissenschaftlichen Arbeiten, durch welche der junge Frankland (1847 und 1848) in die Reihe der chemischen Forscher eintrat, sind in Gemeinschaft mit Hermann Kolbe ausgeführt und veröffentlicht worden.

Letzterer hatte 1845 aus dem Producte der Einwirkung feuchten Chlors auf Schwefelkohlenstoff eine chlorhaltige Säure (die heutige Trichlormethylsulfonsäure) und aus dieser durch Einführung einer äquivalenten Menge Wasserstoff für das Chlor eine chlorfreie Säure (Methylsulfonsäure) gewonnen, deren Analogie mit der Trichloressigsäure und Essigsäure ihm sofort zum Bewusstsein kam. Wie Berzelius die Letztere für ein Product der »Paarung« von Methyl mit »wasserfreier Oxalsäure« (hypothetisches Oxalsäureanhydrid von halber Molekulargrösse) erklärt hatte, so deutete Kolbe seine chlorfreie Säure als Paarungsproduct von Methyl mit »wasserfreier Unterschwefelsäure« und trat damit in dem Kampfe zwischen der Berzelius'schen Paarungstheorie und der Liebig-Wöhler'schen Annahme sauerstoffhaltiger Säureradicale auf die Seite der Ersteren. Zusammen mit Frankland zog er nun die naheliegende Consequenz, dass auch die Homologen der Essigsäure durch Paarung von Oxalsäure mit kohlenstoffreicheren »Aetherradicalen« (Alkylen) entstanden sein müssten. Für die wünschenswerthe experimentelle Prüfung der Berechtigung dieser Ansicht bot sich ihnen zunächst die kurz vorher entdeckte Körperklasse der »Nitrile« dar, von denen Fehling 1844 das Benzonitril als Product der trocknen Destillation von benzoësaurem

Ammonium, Schlieper 1846 das Valeronitril unter den Producten der Oxydation des Leims mittels Chromsäure und Schwefelsäure aufgefunden hatten. Beide sauerstofffreie, aber stickstoffhaltige Körper hatten sich durch Alkalien in Ammoniak und die Salze der betreffenden Säuren, also in stickstofffreie, aber sauerstoffhaltige Verbindungen verwandelt, d. h. das Benzonitril hatte sich in seinen Mutterkörper, die Benzoësäure, unter Umkehr der Bildungsreaction zurückführen lassen. Ein rechnerischer Vergleich zwischen Säuren und Nitrilen zeigte, das die Letzteren, an Stelle der Oxalsäure (der heutigen Carboxylgruppe) der Ersteren, einen Complex von der Zusammensetzung des Cyans enthielten. Die bereits bekannten und theilweise schon von Fehling in ihrem Analogiewerthe hervorgehobenen Beziehungen zwischen Ameisensäure und Blausäure wiesen denselben Weg, und die Entstehung des Cyangases bei der trocknen Destillation von oxalsaurem Ammonium und seine Rückverwandelbarkeit in Oxalsäure erschienen als directer Beweis für die Gleichwerthigkeit der halbmolecular gedachten Oxalsäure mit dem Cyanradicale als Bestandtheile gepaarter Verbindungen.

Für die complexeren organischen Säuren war nun der weitere Schritt zu thun, zunächst die Nitrile als Producte der Verbindung von Alkoholradicalen mit Cyan darzustellen und die Allgemeinheit ihrer Ueberführbarkeit in organische Säuren experimentell zu beweisen. Kolbe und Frankland haben diese Aufgabe glänzend gelöst und sind damit zu den Begründern systematischen Aufbaues organischer Verbindungen geworden.

Zur Synthese von Alkylcyanüren schlugen sie den von Pelouze begangenen Weg der trocknen Destillation »ätherschwefelsaurer Salze« mit Cyankalium ein. Es gelang ihnen, das früher nur sehr unrein gewonnene Cyanäthyl und ebenso das Cyanamyl im Zustande grosser Reinheit darzustellen und das Cyanmethyl wenigstens so weit zu isoliren, dass sie seine Ueberführbarkeit in Essigsäure, wie die der beiden anderen in »Metacetonsäure« (Propionsäure) und Capronsäure einwurfsfrei vollziehen konnten. Damit aber war für sie und für die Anhänger der Paarungstheorie der Beweis für die Richtigkeit der Berzelius'schen Anschauung über die Natur der Essigsäure, für diese und ihre Homologen, erbracht.

Wie sehr übrigens diese Versuche damals in der Luft lagen, zeigt die Thatsache, dass noch vor ihrer Veröffentlichung auch Dumas in Gemeinschaft mit Malaguti und Leblanc, allerdings von wesentlich anderen theoretischen Voraussetzungen aus, aber in gleicher Richtung und mit denselben Erfolgen arbeitete. Die Priorität indessen gebührt unbestreitbar Frankland und Kolbe, welche ihre im Wesentlichen abgeschlossenen Ergebnisse einige Monate früher

(April 1847) vor der Royal Society vortrugen, ehe Dumas die seinigen der Académie des Sciences mitzutheilen begann.

Ihr möglichst gereinigtes Cyanäthyl benutzten Frankland und Kolbe zur Ausführung eines anderen, für die damalige Zeit charakteristischen Planes. Bunsen hatte sechs Jahre zuvor in dem zweiten Theile seiner klassischen »Untersuchungen über die Kakodylreihe« den Gedanken ausgesprochen, dass sich möglicherweise auf ähnlichem Wege, wie ihm die Abscheidung des »freien« Kakodylradicales aus dem Kakodylchlorür gelungen war, auch die Isolirung der »Radicale der Aetherarten« aus ihren Chlorverbindungen bewerkstelligen lassen möchte. Dass seine Bemühungen beim Erhitzen der Letzteren mit Zink und anderen Metallen ergebnisslos verliefen, erklärte er sich durch die Leichtflüchtigkeit der benutzten Chlorüre, die schon verdampft waren, ehe die Reactionstemperatur erreicht werden konnte.

Frankland und Kolbe hofften in dem weit höher siedenden Cyanäthyl ein geeigneteres Ausgangsmaterial und in dem Kalium das passende Metall für die Realisirung des Gedankens ihres Lehrers gefunden zu haben und beobachteten in der That beim Auftröpfeln von Cyanäthyl auf geschmolzenes Kalium lebhafte Reaction unter reichlicher Entwickelung von Gasen. Nachdem die Letzteren die Luft aus den Apparaten verdrängt hatten, sammelten sie dieselben und unterwarfen sie nach der von Bunsen damals schon ausgearbeiteten Methode der Analyse. Zu ihrer Ueberraschung fanden sie nicht die für das isolirte Aethyl, sondern die für Methyl berechnete Zusammensetzung. Zu noch grösserem Erstaunen aber zeigte dasselbe nicht die für die erwarteten, isolirten, einfachen Alkoholradicale vorausgesetzte Eigenschaft, sich mit Chlor direct zu ihren Chlorüren zu verbinden. Ihr vermeintes »Methyl« gab vielmehr mit dem gleichen Volum Chlorgas statt Chlormethyl neben Chlorwasserstoff ein Gas, welches die Zusammensetzung des damals bereits bekannten Chloräthyls besass, ohne jedoch, wie dieses, durch Abkühlung mittels des Eis-Kochsalz-Gemisches verflüssigt werden zu können. Zur Erklärung dieser widerspruchsvollen Erscheinungen stellten sie schüchtern die Hypothese auf, diese mit dem Chloräthyl gleich zusammengesetzte Verbindung möge durch Paarung von Methyl mit einem zweiten Aequivalent Methyl, nachdem in Letzterem ein Aequivalent Wasserstoff durch Chlor vertreten worden, entstanden sein. Dass ein solches Paarungsproduct (CH_3CH_2Cl) mit Chloräthyl (C_2H_5Cl) in der That identisch sein müsse, dass isolirtes Methyl Dimethyl und als solches Aethylwasserstoff, das Aethan, ist, war eben zu jener Zeit dem Bewusstsein der Chemiker noch nicht verständlich geworden und stand in directem Widerspruche zu den Grundlehren der Paarungstheorie.

In dem bei der Reaction gebildeten festen Producte fanden sie dagegen das erwartete Cyankalium in reichlichen Mengen und daneben

eine feste, in Wasser kaum lösliche Substanz von basischen Eigenschaften, welcher dieselbe Zusammensetzung wie die des angewandten Cyanäthyls, aber — nach der Analyse ihrer Salze — das dreifache »Atomgewicht« zukam. Sie nannten diesen merkwürdigen neuen Körper Kyanäthin.

Die räumliche Trennung der beiden jungen Forscher (Kolbe ging Ende 1847 als Redacteur des Handwörterbuches der Chemie nach Braunschweig, während Frankland bei Bunsen in Marburg blieb) machte die Fortsetzung gemeinschaftlicher experimenteller Arbeit, der Kolbe für mehrere Jahre überhaupt entrückt wurde, selbstverständlich unmöglich, sodass Frankland, wenn auch mit dem Freunde in stetem, intensivem Gedankenaustausche bleibend, von jetzt an eigene Wege verfolgte, die allerdings zunächst eine Fortsetzung des letzten, gemeinschaftlich beschrittenen, waren. Seine Bemühungen blieben nämlich noch weiter auf das Ziel gerichtet, die Alkoholradicale — deren mehrere Kolbe vor Kurzem aus den als ihre Paarungsproducte angesehenen organischen Säuren durch Elektrolyse der Alkalisalze isolirt hatte — aus ihren Halogenverbindungen abzuscheiden. Da die Chlorüre auf Zink nicht eingewirkt hatten, so versuchte er es (1849) mit den durch schwächere Affinitäten zusammengehaltenen Jodüren.

Als Jodäthyl mit fein vertheiltem Zink in luftleer gemachten, zugeschmolzenen Glasröhren im Oelbade erhitzt wurde, trat die Veränderung bei etwa 150° ein. Nachdem sie vollendet war, enthielten die wieder erkalteten Röhren neben überschüssigem, unverändertem Metall einen weissen, krystallinischen Körper und eine äusserst bewegliche Flüssigkeit, deren Dämpfe aus der geöffneten Capillare unter hohem Drucke ausströmten, dabei mit leuchtender Flamme verbrannten, von Alkohol vollständig absorbirt wurden, über Wasser aber ohne Verlust angesammelt werden konnten. Die Analyse liess dieses Gas als ein Gemenge von etwa 22 Vol. Elayl, 26 Vol. »Methyl« und 50 Vol. »Aethyl« erkennen. Letzteres war der am schwersten flüchtige Antheil und konnte nach vollständigem Entweichen der beiden anderen, zuerst vergasten, in reinem Zustande über Wasser aufgesammelt und für sich eudiometrisch analysirt werden. Seine Dichte entsprach ebenfalls der eines auf »zwei Volume condensirten« Gases der Formel C_2H_5; es liess sich durch verhältnissmässig geringen Druck wieder zu farbloser, leicht beweglicher Flüssigkeit comprimiren. Nachdem im Verlaufe von 12 Stdn. die nur langsam stattfindende Entwickelung des »Aethylgases« beendet war, wurde zu dem festen krystallinischen Producte Wasser gegeben, mit dem es unter Zerfall abermals stürmisch Gas entwickelte, das in weitaus vorwiegender Menge aber wieder aus »Methyl« bestand. Letzteres bildete sich allein, wenn dem Gemenge von Jodäthyl und Zink von vornherein etwas Wasser zugesetzt worden war.

Unter ganz ähnlichen Erscheinungen verlief die Reaction zwischen Zink und Jodmethyl, nur war das den geöffneten Röhren entströmende Gas reines »Methyl«, während die auch hier vorhandene farblose Krystallmasse mit Wasser unter Erglühen reines Grubengas gab. Als diese Krystalle in mit Wasserstoff gefülltem Apparate der trocknen Destillation unterworfen wurden, ging eine farblose, widrig riechende Flüssigkeit über, die sich an der Luft sofort von selbst entzündete und unter Bildung einer dicken Wolke von Zinkoxyd verbrannte.

Damit hatte Frankland die für die spätere Entwickelung der synthetischen organischen Chemie ausserordentlich folgenreiche Entdeckung des ersten Zinkalkyls, des Zinkmethyls, gemacht, der bald die Darstellung des Zinkäthyls und Zinkamyls folgte. Neben Letzterem hatten sich (1850) aus Jodamyl und Zink oder besser Zinkamalgam bei 155° siedendes »Amyl« zusammen mit Amylwasserstoff von 30° Sdp. und Amylen (35°), bei Anwesenheit von Wasser dagegen lediglich Amylwasserstoff gebildet.

Zur selben Zeit studierte Frankland auch die Einwirkung des Lichtes auf Aethyljodür, von dem schon bekannt war, dass es sich nur im Dunkeln unzersetzt aufbewahren lässt, im Tageslicht dagegen langsam von frei werdendem Jod braun gefärbt wird. Zur Bindung des Letzteren wandte er Quecksilber an. In mit demselben vollkommen gefüllten und im flüssigen Metall umgekehrten Glaskolben liess er etwas Jodäthyl aufsteigen, und setzte dieses dann dem mittels parabolischer Hohlspiegel concentrirtem Sonnenlichte aus, das durch zwischengeschaltete Chlorkupferlösung von den Wärmestrahlen so gut wie vollständig befreit worden war. Es bildeten sich neben Jodquecksilber reichliche Mengen eines Gases, das die Kolben bald ganz erfüllte. Wenn seine Menge nicht mehr zunahm, war auch das Jodäthyl vollständig verschwunden. Die Analyse dieses Gases gab im Allgemeinen dieselbe Zusammensetzung wie bei dem aus Jodäthyl und Zink entstandenen, denn es enthielt neben etwa 68 pCt. »Aethyl«, 14 pCt. Elayl und 18 pCt. des jetzt nicht mehr als »Methyl«, sondern als »Aethylwasserstoff« bezeichneten Aethans. Zusatz von Wasser, das die Umsetzung mit Zink so wesentlich verändert hatte, blieb bei der Anwesenheit von Quecksilber ohne jeden Einfluss auf die Natur des Productes.

Mit der Deutung des früher »Methyl« genannten Gases als »Aethylwasserstoff« und der damit vorgenommenen Verdoppelung seines »Atomgewichtes« trat Frankland wenigstens theilweise den Einwendungen bei, welche zuerst Gerhardt gegen ihn geltend gemacht hatte.

Dass die höchst merkwürdigen und scheinbar in sich widerspruchsvollen Ergebnisse der Frankland'schen Arbeiten die grösste Aufmerksamkeit der Chemiker erregen und namentlich die jüngeren

führenden Männer veranlassen mussten, mit Versuchen zu einheitlicher Deutung der Thatsachen hervorzutreten, liegt auf der Hand. Es erhob sich dann auch sofort eine lebhafte Discussion, in der — wie oben erwähnt — zuerst Gerhardt das Wort nahm. Er stellte die Forderung, die Formeln der vermeintlichen isolirten Alkoholradicale zu verdoppeln und sie damit als Homologe des Sumpfgases zu betrachten, da ihre von Frankland selbst ermittelten Dampfdichten, resp. Atomvolume, nur so dem für andere, wohlbekannte, organische Verbindungen geltenden Gesetze folgen würden. Zudem erkläre sich durch diese Verdoppelung, d. h. den Zusammentritt von je zwei einzelnen Alkoholradicalen, die Thatsache, dass diese Körper sich nicht — wie sie es in wirklich freiem Zustande thun müssten — mit den Halogenen direct zu vereinigen vermögen, sondern mit Chlor Substitutionsproducte eben der verdoppelten, also nicht mehr freien Radicale liefern.

Für das beim Zerfalle eines Theiles des aus Aethyljodür und Zink entstandenen »Aethyls« neben Elayl gebildete »Methyl« erkannte Frankland die Forderung Gerhardt's an, ebenso für das Zersetzungsproduct der farblosen Krystalle durch Wasser und das bei Gegenwart des Letzteren einzig entstandene Gas. Dazu bewog ihn vor Allem die auch ihm sofort aufgefallene Analogie seiner Bildungsweise mit dem aus Methyljodür entstandenen Grubengase. Dagegen beharrte er noch bei der Ansicht, dass die durch Metalle aus den Cyan- und Jod-Verbindungen der Alkoholradicale abgeschiedenen, wie letztere zusammengesetzten Producte, wirklich diese isolirten einfachen Radicale seien. Er verglich sie dabei mit dem in analogen Reactionen entwickelten Wasserstoffgase, welches damals noch fast ausnahmslos als aus einzelnen Atomen bestehend angesehen wurde.

Auf Gerhardt's Seite traten namentlich A. W. Hofmann und Ad. Würtz, von denen der Erstere zwar die Nothwendigkeit der Verdoppelung der Alkoholradicalformeln zugab, indessen diesen Verbindungen zunächst die Homologie mit dem Grubengase absprach, welche er nur für die Wasserstoffverbindungen der Alkyle gelten liess.

Auch Kolbe betheiligte sich an der Debatte, natürlich auf der Seite von Frankland, bis der Streit im Jahre 1854 durch Würtz zu Gunsten der Meinung Gerhardt's entschieden wurde. Anstatt des Zinks wendete er zur Zersetzung der Jodverbindungen das Natrium an und erhielt bei Benutzung nur eines einzigen Jodürs die Frankland'schen »einfachen«, aus Gemischen von zwei verschiedenen Jodverbindungen aber neben den »einfachen« die zweifellos durch gegenseitige Bindung zweier verschiedener, nascirender Alkoholradicale entstehenden »gemischten« Dialkyle.

Mit den Zinkalkylen hat sich Frankland wiederholt und auch noch in späteren Jahren vielfach beschäftigt, ihre Darstellungsmethoden

mehrfach vereinfacht und verbessert, ihre Sauerstoff- und Schwefel-Verbindungen, ihre Umwandlungen durch Halogene, Wasser und mancherlei unorganische und organische Verbindungen eingehend untersucht und ihre ungemein ausgedehnte Verwendbarkeit als Mittel zur organischen Synthese, auf die er schon 1855 aufmerksam machte, dargethan. 1856 entdeckte er die durch ihre Vereinigung mit Stickoxyd entstehenden Dinitroalkylsäuren, 1857 das Zinkamid, Zinkanilid, Zinkdiäthylamid und Zinkacetamid als Producte der Umsetzung mit Ammoniak, Anilin, Diäthylamin und Acetamid u. a. m.

Durch diese Arbeiten wurde er bei seiner hervorragenden, praktischen und manuellen Begabung vielfach zu Verbesserungen und Neuerfindungen zweckmässiger Apparate angeregt. So verdankt ihm die Technik der chemischen Vorgänge unter erhöhtem Drucke, namentlich in der Richtung der Sicherung gegen Explosionsgefahr, viele Fortschritte. Das Princip des Papin'schen Topfes verwendete er 1855 zur Construction der ersten Hochdruck-Autoklaven, seiner schmiedeeisernen und kupfernen, röhrenförmigen »Digestoren«, welche das Arbeiten unter 100 und mehr Atmosphären entweder in Glasröhren oder direct im Metallapparate selbst und nach Wiederabkühlung fractionirtes Abdestilliren der Producte gestatteten.

Da ihm nach seiner Rückkehr nach England die gasanalytischen Einrichtungen des Bunsen'schen Laboratoriums nicht mehr zu Gebote standen und namentlich die Beschaffung heller, möglichst constant temperirter Räume in seinen manchmal recht erbärmlich untergebrachten Instituten unüberwindliche Schwierigkeiten machte, so sah er sich 1853 zu Modificationen des eudiometrischen Apparates gedrängt, die ihn vor Allem von den Mängeln der Locale unabhängig machten. Nach Regnault's Vorgange senkte er seine Eudiometer in mit Wasser gefüllte Glaskästen, versah sie aber überdies mit Vorrichtungen, welche die Volumablesungen unabhängig von Veränderungen des Luftdruckes, sowie von der Feuchtigkeit und den durch Temperaturschwankungen veranlassten Dichteänderungen des Quecksilbers machten. Der Apparat konnte daher nicht nur in jedem beliebigen Raume aufgestellt und benutzt werden, sondern ermöglichte überdies in geübten Händen ein weit schnelleres Arbeiten als nach den Bunsen'schen Methoden, ohne Verminderung der Genauigkeit der Letzteren: ein Vorzug, der es Frankland möglich gemacht hat, eine ungewöhnlich grosse Zahl von Gasanalysen auszuführen.

Schon während der ersten Untersuchungen über die Zersetzung der Alkyljodüre durch Zink hatte Frankland Studien über die Einwirkung auch anderer Metalle begonnen und 1849 die ersten vorläufigen Mittheilungen über diesen Gegenstand veröffentlicht. Die Nothwendigkeit, zunächst die Arbeiten über die Einwirkung des

Zinks zu gewissem Abschlusse zu bringen, zwang zu theilweiser Vertagung dieser Erweiterungen, doch erschien schon 1852 eine ausführliche Abhandlung. Ihr erster Theil ist der Verbindung des Zinns mit dem Jodäthyl gewidmet, die im Dunkeln bei 180° eintritt, im concentrirten Sonnenlicht aber sich schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch vollendet. Neben geringen Mengen von Aethylen und Aethylwasserstoff entsteht hier ein fester Körper, der aus warmer alkoholischer Lösung in schönen farblosen Nadeln anschiesst, das »Jodstannäthyl«, jetzt Stannidiäthyldijodür. Durch Ammoniak, ja schon bei blossem längerem Kochen der wässrigen Lösung, erhielt er daraus das »Stannäthyloxyd« (Stannidiäthyloxyd) als unlösliches weisses Pulver, das sowohl von Alkalilaugen als auch von Säuren, von den Letzteren zu den krystallisirbaren Stannidiäthylsalzen, gelöst wird. Ausser dem Nitrat, $Sn(C_2H_5)_2(NO_3)_2$, und Sulfat, $Sn(C_2H_5)_2SO_4$, stellt Frankland mit Hülfe von Salzsäure das leicht schmelzende und bei 220° siedende Chlorür, $Sn(C_2H_5)_2Cl_2$ und durch Jodwasserstoff den Ausgangskörper, das Jodür, dar. Schwefelwasserstoff fällte aus diesen Salzlösungen farbloses Stannäthylsulfid, Zink das »Stannäthyl«, jetzt Stannoteträthyl, $Sn_2(C_2H_5)_4$, als dickliches Oel, welches sich wie ein stark positives basisches Radical verhielt, indem es sich nicht nur mit den Halogenen, sondern auch mit dem Sauerstoff, mit Letzterem direct zu Stannäthyloxyd, verband. Bei dem Versuche, es zu destilliren, schied es metallisches Zinn ab und ging in ein leicht flüssiges und flüchtiges Oel über, in welchem Frankland schon damals das Stanniäthyl, $Sn(C_2H_5)_4$, vermuthete. Besonders wichtig erschien ihm seine Indifferenz gegenüber dem Sauerstoff, dem Jod und dem Brom.

In dem zweiten Theile dieser Abhandlung lehrte Frankland das auf ganz ähnlichem Wege aus Quecksilber und Jodmethyl im Lichte entstehende Jodquecksilbermethyl, $Hg(CH_3)J$, kennen, aus dessen wässriger Lösung Ammoniak und fixe Alkalien das stark basische, nur in Säuren lösliche Quecksilbermethyloxyd, Schwefelwasserstoff das entsprechende Sulfid niederschlugen.

Den Schluss dieser epochemachenden Arbeit bildet eine hochwichtige theoretische Erörterung, in welcher Frankland sich von der Paarungstheorie lossagte und die Lehre von der Sättigungscapacität der Elemente entwickelte.

Die alte Berzelius'sche Paarungstheorie nahm an, dass ein chemischer Körper ohne Hinzutreten eines Paarlings in seinen wesentlichsten chemischen Eigenschaften nicht verändert werde, wie z. B. durch Paarung der mit halbirtem wahrem Molekül einbasisch gedachten Oxalsäure mit einem Alkoholradicale ohne Aenderung der gebundenen Sauerstoffmenge wieder einbasische Säuren entstehen. Demnach sollte das durch Paarung von Arsen mit Methyl gebildete Kakodyl Bunsen's

noch ebenso viel Sauerstoff aufnehmen können wie das Arsen selbst, das Zinnmethyl als Paarungsproduct des Metalls mit Methyl sich mit der gleichen Sauerstoffmenge oder Halogenmenge verbinden können, wie das freie Zinn. Frankland zeigt nun, wie für jedes »Atom« eines Alkoholradicales, welches mit einem Metall in Verbindung tritt, die Aufnahmefähigkeit des Letzteren für andere negative Elemente um eine Aequivalenzeinheit auch dann herabgesetzt wird, wenn das metallorganische Radical an sich an positivem Charakter zugenommen hat. Auch Stickstoff, Phosphor und Antimon zeigen dieselben Erscheinungen wie das Arsen, da ihre Verbindungen fast ausnahmslos nach den Aequivalentverältnissen 1:3 und 1:5 zusammengesetzt sind. Die dem Verhältniss 1:3 folgenden Alkylverbindungen, wie das »Stibätbin« (Triäthylstibin) aber wandeln sich »durch Aneignung von zwei Atomen gleichen oder entgegengesetzten Charakters in »fünfatomige Gruppen« um, womit die Verbindungsfähigkeit der Letzteren erschöpft erscheint.

»Ohne eine Hypothese hinsichtlich der Gruppirung der Atome machen zu wollen«, so resumirt Frankland diese Erscheinungen, »erhellt es aus den angeführten Beispielen, dass eine solche Tendenz oder eine solche Gesetzmässigkeit herrscht, und dass die Affinität des sich verbindenden Atomes der oben genannten Elemente stets durch dieselbe Zahl der zutretenden Atome, ohne Rücksicht auf den chemischen Charakter derselben, befriedigt wird.«

Das aber ist der Sättigungs- und Werthigkeits-Begriff in seiner ganzen Klarheit und Schärfe.

Frankland machte gleichzeitig darauf aufmerksam, dass ein Durchblicken der Wirkung dieser Gesetzmässigkeit bereits in der Laurent'schen Substitutionstheorie und der älteren sogenannten Typentheorie von Dumas bemerkbar ist. Er meint, dass diese Theorieen, noch mehr als geschehen, zur Entwickelung der Wissenschaft beigetragen haben würden, wenn sie nicht unter vollständiger Verleugnung der berechtigten Fundamentalsätze der elektro-chemischen Theorie die unhaltbare Annahme gemacht hätten, dass die Eigenschaften einer organischen Verbindung lediglich von der Stellung und in keiner Weise von der Natur der sie zusammensetzenden einzelnen Atome abhängig seien.

Während die Mehrzahl der Chemiker sich den Frankland'schen Gedanken sofort zu eigen machte, erhob Kolbe zunächst noch entschieden Widerspruch. Er liess ihn indessen nach längerer eifriger Correspondenz mit dem Freunde im Jahre 1857 fallen, als es ihm gelungen war, die Constitution der organischen Säuren, anstatt auf die Oxalsäure, auf die Zusammensetzungsverhältnisse der Kohlensäure ebenso zu beziehen, wie Frankland die Sauerstoff- und übrigen

Verbindungen der metallorganischen Radicale auf die Oxyde der Metalle selbst u. s. w. zurückgeführt hatte. Gerade Kolbe hat die Verdienste Frankland's um die Beseitigung »der unklaren Vorstellungen von der chemischen Verbindungsweise der sogenannten Paarlinge und damit überhaupt des Begriffes der Paarung«, indem er erkannte, dass den einzelnen Elementen bestimmte Sättigungscapacitäten zukommen«, mit besonderer Betonung hervorgehoben. Gerade in Kolbe's Händen hat die Lehre Frankland's in des ersteren Ableitungen auch der Aldehyde, Ketone und Alkohole, ja schliesslich aller organischen Verbindungen überhaupt von der Constitution des Kohlensäureanhydrids, d. h. der Vierwerthigkeit des Kohlenstoffatoms, ihre nächsten grossartigen Triumphe gefeiert, die sich dann in der Structurchemie fortsetzten und zu einem der allerwichtigsten Fundamente der modernen Chemie überhaupt geworden sind.

Die fortwährend wirkenden, zahllosen Beziehungen zwischen der rein wissenschaftlichen Chemie und ihren Anwendungen ziehen auch den Vertreter der Ersteren fast unwiderstehlich in das Gebiet der öffentlichen und technischen Interessen. In England noch weit mehr als bei uns werden wissenschaftliche Autoritäten in öffentlicher Stellung von dieser Strömung zur Praxis erfasst und — zum Theil schon infolge der dort üblichen, weit höheren Honorirung derartiger Arbeiten — auch leichter festgehalten, was dann nicht selten die zur Förderung der Wissenschaft zur Verfügung bleibende Zeit wesentlich beschränkt, ja vollständig absorbirt.

Schon im Jahre 1851 veröffentlichte Frankland Untersuchungen zur Technik von Heiz- und Leucht-Gas, namentlich in Bezug auf den sogenannten »Hydrocarbonprocess« White's. Auf Grund zahlreicher Bestimmungen der Zusammensetzungsverhältnisse und der Leuchtkraft des Gases in ihrer Abhängigkeit von Abstammung und Herstellungsweise desselben entwickelte er Vorschläge zur Verbesserung der Fabrications- und Reinigungs-Methoden. Im Jahre 1853 folgten Arbeiten über künstliche Beleuchtung mit Bezug auf Oeconomie und menschliche Gesundheit und 1854 die Beschreibung eines von ihm erfundenen, die Lichtstärke der Flammen von Argandbrennern um 67 pCt. steigernden Regenerativbrenners, 1862 Bestimmungen der Entzündungstemperaturen des Leuchtgases und seiner einzelnen Bestandtheile.

Sehr früh, zumeist aber als er das Erbe von A. W. Hofmann's Stellung antrat, wurde sein Interesse von den damals in England brennend gewordenen Fragen über die Verunreinigung öffentlicher Wasserläufe durch die Abwässer von Grossstädten und Fabriken, über die Verbesserung derselben und über die Versorgung mensch-

licher Wohnstätten mit der Gesundheit zuträglichem Gebrauchs- und Trink-Wasser in Anspruch genommen. Von 1865 an bis zu seinem Tode war er mit der allmonatlichen Untersuchung sämmtlicher Londoner Wasserleitungswässer betraut; 1868 wurde er, wie schon erwähnt, als Mitglied der durch Parlamentsbeschluss ins Leben gerufenen königlichen Commission »on the Pollution of Rivers and Domestic Water-Supply« ernannt, als welches er bis 1875 seine in England berühmt gewordenen Jahresberichte über den Zustand der englischen Flüsse verfasste. Um die Gesundheitsverhältnisse Englands und namentlich seiner Hauptstadt hat er sich durch diese Thätigkeit ausserordentlich grosse und allgemein gewürdigte Verdienste erworben, die übrigens auch der weiteren Allgemeinheit mannigfache Verbesserungen der Methoden der Wasseruntersuchungen brachten, wie er solche namentlich 1868 in Gemeinschaft mit seinem damaligen Assistenten und Nachfolger in South-Kensington, Professor H. E. Armstrong, und noch 1876 veröffentlichte.

Die Summe der in dieser Richtung von Frankland geleisteten Arbeit ist eine ganz gewaltige gewesen, namentlich da ihm nicht nur von öffentlichen Corporationen, sondern auch von Privaten Anfragen und Aufträge in kaum zu bewältigender Fülle zuströmten. Er sah sich dadurch zur Einrichtung eines eigenen Laboratoriums mit einem Stabe wohlgeschulter Privatassistenten genöthigt, das er schliesslich in seinen Wohnsitz in Reigate verlegte und das erst mit seinem Tode dort aufgelöst worden ist.

Die letzt geschilderte Entwickelung der öffentlichen Stellung Frankland's musste naturnothwendig seine rein wissenschaftliche Thätigkeit stark beeinträchtigen und hätte ihr vielleicht ein frühes Ende bereitet, wenn ihn nicht sein lebhaftes und höchst vielseitiges, theoretisches Interesse doch immer wieder zu ihr zurückgeführt hätte. Dass sie noch Ergebnisse von grösstem Umfange und hervorragender Bedeutung zeitigte, verdankt die Chemie einem Glücksumstande, den Frankland wiederholt — auch mir gegenüber — mit dankbaren Worten hervorgehoben und gepriesen hat: der Gewinnung eines unabhängigen, vortrefflichen, selbstlos bescheidenen und ihm doch in vielen Beziehungen congenialen, getreuen Mitarbeiters, der zugleich auch ein liebenswürdiger und vortrefflicher Mensch war, Baldwin Francis Duppa's. Von schwächlicher Gesundheit, die ihn wiederholt zu längeren Aufenthalten im Süden zwang, war Duppa zum Verzichte auf jede öffentliche Berufsthätigkeit gezwungen. Nachdem er mehrere Jahre auf seinem Landsitze Hollingbourne, meist gemeinschaftlich mit W. H. Perkin dem Aelteren, über die Substitutionsproducte der Essigsäure, Bernsteinsäure und Aepfelsäure gearbeitet und dabei die erste künstliche Darstellung der Weinsäure durch Vermittelung der Dibrombernsteinsäure aufgefunden hatte, siedelte er

1860 nach London über, wo er die ihm auf dem Lande abgehende reichlichere Anregung durch den Verkehr mit Fachgenossen zu finden hoffen durfte. Frankland nahm ihn gern in das Laboratorium des St. Bartholomews-Hospital auf, wo er sich zunächst mit den Methoden zur Gasanalyse vertraut machte, bald aber an Frankland's wissenschaftlichen Arbeiten theilnahm, so lange ihm sein Befinden dies gestattete.

Der Firma Frankland & Duppa verdankt die Wissenschaft in den nächsten zehn Jahren eine Reihe hervorragender Untersuchungen, die in vierzehn Abhandlungen bei ihrem Erscheinen fast ausnahmslos in der chemischen Welt Aufsehen gemacht und namentlich die organische Synthese wesentlich gefördert haben.

Im Anschlusse an Frankland's Arbeiten über metallorganische Verbindungen sind hier neben der Darstellung der Quecksilberdialkyle aus Alkyljodüren und Natriumamalgam bei Gegenwart von etwas Essigester (1863), und der Feststellung ihrer Reactionen, sowie ihre Verwendung zur Bereitung der Zinkalkyle, vorzugsweise die Arbeiten über die Verbindungen der Alkoholradicale mit dem Bor zu erwähnen. Sie fanden, dass die Orthoborsäureester sich mit Zinkalkylen unter Selbsterwärmung zu Bortrialkylen und Zinkalkoholaten umsetzen, worauf die Ersteren in einer Wasserstoffatmosphäre abdestillirt werden können. So gewonnenes Bortriäthyl ist eine farblose, bei 95° siedende Flüssigkeit, deren Dämpfe die Schleimhäute heftig reizen und sich an der Luft von selbst entzünden. Bei verlangsamten Luftzutritt oxydirt es sich zu Boräthyldiäthylester $B(C_2H_5)(O.C_2H_5)_2$, welcher sich mit Wasser sofort in Alkohol und das krystallinische Boräthyldihydrat $B(C_2H_5)(OH)_2$ umwandelt. In einer während längeren Aufenthaltes Duppa's in Algier ausgeführten Fortsetzung dieser Untersuchung zeigte Frankland 1862, dass Bortriäthyl sich beim Erhitzen mit starker Salzsäure in Bordiäthylchlorür $B(C_2H_5)_2Cl$ und Aethylwasserstoff umsetzt. Bei dieser Gelegenheit lernte er auch das gasförmige Bortrimethyl und die festen Verbindungen der Bortrialkyle mit einem Molekül Ammoniak kennen.

Schon gelegentlich der ersten Mittheilung kündigten Frankland und Duppa die Absicht an, die gleiche Reaction der Umsetzung mit Zinkalkylen auch auf die Ester der Kieselsäure, Kohlensäure und Oxalsäure auszudehnen. Im Jahre 1863 erschien unter Frankland's Namen allein eine vorläufige Mittheilung über die Synthese einer Leucinsäure aus Zinkäthyl und Oxalsäureester, welcher schon im gleichen Jahre eine erste, 1864 eine zweite grössere Abhandlung über den gleichen Gegenstand unter Beider Namen folgte. In Letzterer zeigten sie die allgemeine Verwendbarkeit dieser Methode zur Synthese von Säuren der Milchsäurereihe, namentlich auch in der vereinfachten

Form der Umsetzung von Oxalsäureester mit Jodalkylen und Zink, oder besser Zinkamalgam, in gelinder Wärme. Das Jahr 1865 brachte neue Mittheilungen, welche den Mechanismus des Processes dahin aufklärten, dass in der einen Carboxylgruppe des Oxalsäureesters ein Sauerstoffatom durch zwei Alkoholradicale ersetzt wird und das zweite mit der Zinkmonalkylgruppe in Verbindung tritt. So entstehen zunächst die krystallinischen Körper

$$\begin{array}{l} C(C_nH_{2n+1})_2.O.Zn.C_nH_{2n+1} \\ CO.OC_2H_5 \end{array}$$

welche bei Zusatz von Wasser Zinkhydroxyd abscheiden und unter stürmischer Entwickelung von Alkylwasserstoff in die Ester der »Dialkyloxalsäure« $\begin{array}{l} C(C_nH_{2n+1})_2.OH \\ CO.OH \end{array}$ verwandelt werden, aus welchen schliesslich die Säuren selbst als Dialkyloxyessigsäuren oder tertiäre α-Oxysäuren zu gewinnen sind. Sie bereiteten so ausser der Isomeren der Leucinsäure, der »Diäthoxalsäure«, die »Dimethoxalsäure«, deren Identität mit Staedeler's Acetonsäure erst später erkannt worden ist, ferner die »Diamyloxalsäure«, und — bei Anwendung eines Gemisches gleicher Moleküle von Jodäthyl und Jodmethyl — die »Aethomethoxalsäure«.

Kurz nach dem ersten Bekanntwerden dieser etwas complicirten Reaction brachte Butlerow eine höchst wichtige Verallgemeinerung derselben, indem er 1864 aus 1 Mol. Chloracetyl und 2 Mol. Zinkmethyl den ersten tertiären Alkohol, das Trimethylcarbinol, aufbaute.

Bei weiterer Untersuchung der Reactionen ihrer »Dialkyloxalsäuren« fanden Frankland und Duppa in der Umsetzung ihrer Ester mit Phosphortrichlorür einen ebenfalls allgemein gangbaren Weg zur Darstellung von ungesättigten Säuren der Acrylreihe. Dieselbe erfolgt ausserordentlich leicht unter Entwickelung von Strömen von Chlorwasserstoff und Bildung von phosphoriger Säure gemäss der Gleichung

$$3\,C\!<\!\begin{array}{l} C_nH_{2n+1} \\ C_nH_{2n+1} \\ OH \\ CO.OC_2H_5 \end{array} + PCl_3 = 3HCl + H_3PO_3 + 3\,C\!=\!\begin{array}{l} C_nH_{2n+1} \\ C_nH_{2n-1} \\ CO.OC_2H_5 \end{array}$$

und lässt aus der Dimethoxalsäure die Methacrylsäure, aus Aethomethoxalsäure Methylcrotonsäure (bei 62° Schmp. vorwiegend Tiglinsäure) und aus Diäthoxalsäure die Aethylcrotonsäure entstehen. Für alle wurde durch die Spaltung in der Kalischmelze die vollkommene Analogie mit den bereits bekannten Gliedern der Acryl-Oel-Säurereihe dargethan und damit auch ihre Structur, selbstverständlich in der damaliger Zeit entsprechenden Form, aber endgültig, festgestellt.

Damit sind jedoch die grossen Erfolge beider Forscher in dem fruchtbarsten Jahre ihrer gemeinsamen Thätigkeit noch keineswegs erschöpft, denn ebenfalls 1865 begannen ihre Aufsehen erregenden Publicationen über die combinirte Einwirkung von Natrium und Jodalkylen auf Essigester.

Mit Hülfe einer eigenthümlichen Vorrichtung lösten sie in je einem Mol.-Gew. des Esters nahezu 1 Atom-Gew. Natrium auf und gaben dann die dem Letzteren äquivalente Menge Jodäthyl hinzu. Die Umsetzung vollzog sich leicht und lieferte ein Estergemisch, welches in einen unterhalb 150° und einen zwischen 190° und 210° siedenden Antheil zerlegt werden konnte. Der erstere wieder lässt sich in Buttersäureester und den Ester einer Capronsäure scheiden, sodass jene als mono-äthyl-substituirte, diese als Diäthyl-Essigsäure entstanden war. Damit aber erschien die Vermuthung berechtigt, dass in der Methylgruppe der Essigsäure theils ein, theils zwei Wasserstoffatome direct durch Natriumatome ersetzt worden waren, welche weiterhin den Aethylgruppen hatten Platz machen müssen:

$CH_2Na.CO.OC_2H_5 + JC_2H_5 = NaJ + CH_2(C_2H_5).CO.OC_2H_5$ und

$CHNa_2.CO.OC_2H_5 + 2JC_2H_5 = 2NaJ + CH(C_2H_5)_2.CO.OC_2H_5$.

In den höher siedenden Fractionen des Reactionsgemisches fanden sie ebenfalls zwei Ester, welche als einfaches, resp. zweifaches Aethylsubstitutionsproduct eines, durch Condensation zweier Essigestermoleküle unter Alkoholaustritt gebildeten Körpers $C_6H_{10}O_3$, ihres sogenannten »Acetonkohlensäureäthers«, erschienen. Auch Letzterer war augenscheinlich bei der Auflösung des Metalles im Essigester zunächst in Form von Natriumsubstitutionsproducten entstanden:

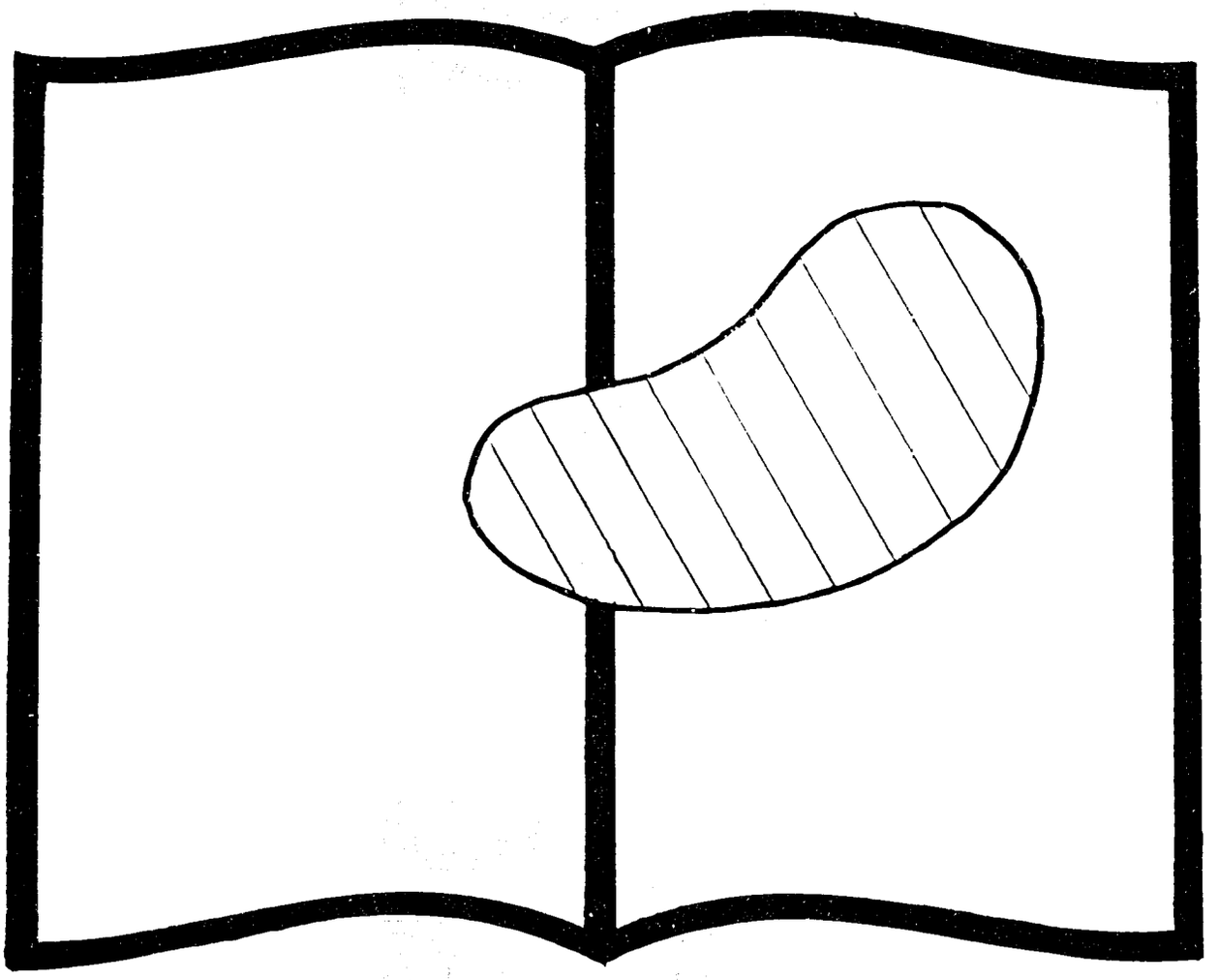
$$4\,CH_3.CO.OC_2H_5 + 2\,Na = 2\,C_2H_5.OH + H_2 + 2\,CH_3.CO.CHNa.CO.OC_2H_5$$ und

$$4\,CH_3.CO.OC_2H_5 + 4\,Na = 2\,C_2H_5.OH + 2\,H_2 + 2\,CH_3.CO.CNa_2.CO.OC_2H_5$$

und in diesen waren dann die Natriumatome gleichfalls durch äquivalente Aethylmengen ersetzt worden.

Jodmethyl und Jodamyl und 1867 auch das Isopropyljodür gaben je vier den Aethylderivaten entsprechende Producte, das Erstere u. a. den Ester einer der Buttersäure oder Aethylessigsäure isomeren Dimethylessigsäure oder Isobuttersäure. Während die Ester der von einem Molekül Essigsäure sich ableitenden Säuren bei der Verseifung direct deren Salze lieferten, zerfielen die complexeren Producte in kohlensaures Salz und Ketone, welche als mono- und di-alkylirte Acetone aufzufassen waren; z. B.

$$CH_3.CO.C(C_2H_5)_2.CO.OC_2H_5 + 2\,KOH = K_2CO_3 + HO.C_2H_5 + CH_3.CO.CH(C_2H_5)_2,$$



N° Z 620 (4 78) G

und eben daher als Ester von »Acetoncarbonsäuren« bezeichnet wurden.

Frankland und Duppa hatten damit der organischen Chemie eine ausgedehntester Verwendbarkeit fähige Methode zum Aufbau von Homologen der Essigsäure und des Acetons geschenkt, die gleichzeitig sichere Anhaltspunkte für die Feststellung ihrer Constitution und der Ursachen zahlreicher Isomeriefälle boten.

Schon zwei Jahre vor diesen Arbeiten hatte Geuther begonnen, sich mit der Einwirkung des Natriums auf Essigester zu beschäftigen. Da er seine Mittheilungen lediglich in den Göttinger Nachrichten und in der Jenaischen Zeitschrift, die beide wenig in die Hände der Chemiker kamen, veröffentlicht hatte, so gelangten sie erst durch den Jahresbericht für 1863 zu Frankland's und Duppa's und durch diese zu allgemeiner Kenntniss. Zwischen den damaligen und späteren Geuther'schen Beobachtungen und den Entdeckungen von Frankland und Duppa ergaben sich zwar bezüglich der Bildung der Alkylacetonkohlensäureester mehrfache Uebereinstimmungen, aber auch zahlreiche fundamentale Abweichungen, die namentlich darin gipfelten, dass es Geuther trotz sorgfältigsten Nachforschens nicht gelang, unter den Producten der ersten Umsetzung die von Frankland und Duppa angenommenen natriumsubstituirten Essigester und den Dinatriumacetonkohlensäureester aufzufinden. Neben Natriumäthylat enthielt, wie er schon im Beginne seiner Arbeiten beobachtet hatte, das Reactionsgemisch lediglich den Mononatriumacetonkohlensäureester, den Natracetessigester. Diese und andere Widersprüche riefen unter Betheiligung einer grösseren Zahl von Fachgenossen eine lebhafte Erörterung hervor, die zwar manche unhaltbare, ja »wilde« Hypothese, aber wenig neues Thatsachenmaterial zeitigte, dabei jedoch die Situation so weit klärte, dass es mir von 1874 an gelang, die Vorgänge der Acetessigestersynthesen auf theoretisch unanfechtbaren Boden zu stellen und ihre systematische Ausnutzung zum Aufbau von Säuren, auch mehrbasischen, und Ketonen um ein Wesentliches auszudehnen. Ich habe in diesen Zeiten manchen freundlich zustimmenden Brief von Collegen erhalten, von keinem aber lebhaftere Anerkennung erfahren als von Freund Frankland selbst.

Auf so viele Forscher die Verdienste um die Erfolge der Acetessigesterchemie sich auch vertheilen: das Eine steht fest, dass die Arbeiten von Frankland und Duppa die Grundlagen für alle gegeben haben.

Von 1867 an verschlimmerte sich der Gesundheitszustand Duppa's mehr und mehr und ging bald in unheilbares Siechthum über, welches jeder wissenschaftlichen Thätigkeit ein frühes Ende bereitete. Nur 1870 erschien die Firma noch einmal vor der Royal Society mit einer kurzen Notiz, in welcher dargethan wird, dass trotz gegentheiliger

Behauptung anderer Forscher, auch der reinste Essigester mit Natrium Wasserstoff entwickelt, sobald überhaupt eine Reaction stattfindet, wenn auch dessen Menge thatsächlich wesentlich geringer ausfällt, als sie früher angenommen hatten.

1873 erlag Duppa der Lungentuberculose. Frankland hat diesen Verlust des treuen Mitarbeiters schwer empfunden und nie ganz verwunden. Wiederholt hat er mir geklagt, dass mit diesem Augenblicke ihm der Muth, grössere Arbeiten auf dem Gebiete der organischen Chemie zu beginnen, verloren gegangen sei.

So ist es denn auch wirklich gekommen. Die späteren, rein chemischen Arbeiten Frankland's sind nur noch ergänzende Wiederholungen und Erweiterungen älterer Studien; so 1876 die Wiederaufnahme seiner Forschungen über Verbindungen der Boralkylradicale und 1878 – 1880 eine Reihe kleinerer, in Gemeinschaft mit mehreren Schülern ausgeführte Untersuchungen über Reactionen des Zinkäthyls, unter denen die Verwendung des Letzteren zur Darstellung von Blei- und Zinn-Teträthyl mit Hülfe des Chlorbleis und Stannochlorürs, die Entdeckung des Benzacins und Benzcyanidins als Producte der Umsetzung mit Benzyl- und Benzoyl-Cyanür genannt sein mögen.

Zuletzt, im November 1898, hat Frankland in einer Mittheilung an die französische Académie des Sciences noch einmal das Wort genommen, indem er gelegentlich der Entdeckung einer Verbindung des Orthoborsäureesters mit Natriumäthylat durch Copaux darauf hinwies, dass er selbst schon im Jahre 1862 in den Verbindungen von Bortrialkylen mit Ammoniak Körper aufgefunden habe, welche die Annahme eines fünfwerthigen Boratoms fordern.

Wenn auch die grössten Verdienste und der unvergängliche Ruhm Frankland's dem Gebiete der reinen Chemie angehören, auf welchem er ein grosses allgemeines Naturgesetz in der Lehre von der Sättigungscapacität der Elemente entdeckte, so würde das Bild seiner hocherfolgreichen, wissenschaftlichen Thätigkeit ohne Erwähnung seiner physikalisch-chemischen Arbeiten ein unvollkommenes bleiben.

Dieselben betreffen zunächst die Lichtentwickelung bei Verbrennungsvorgängen, die Natur des von glühenden Gasen und Dämpfen ausgestrahlten Lichtes in ihrer Abhängigkeit von der Höhe des Druckes und der Temperatur, sowie die Theorie der leuchtenden Flammen.

Im August 1859 schloss sich Frankland seinem Freunde Tyndall bei einer Besteigung des Montblanc behufs Aufstellung registrirender Thermometer in verschiedenen Höhen und auf der Spitze des Berges an. Frankland hatte dabei eine besondere Aufgabe übernommen, welche bei dieser Gelegenheit mit gelöst werden sollte.

Während nämlich Davy bei seiner classischen Untersuchung über die Natur der Flammen gefunden hatte, dass der Luftdruck auf ihre Temperatur ohne wesentlichen Einfluss sei, wohl aber ihre Leuchtkraft beeinflusse, vertrat Le Conte auf Grund von Mittheilungen von Ingenieuren, welche bei Gebäudefundamentirungen unter Wasser in sogen. Caissons mehrfach thätig gewesen waren, theilweise widerstreitende Ansichten und die Behauptung, dass die Zeitdauer aller Verbrennungen in comprimirter Luft bedeutend abgekürzt erscheine.

Durch genaue Wägungen ganz gleichartiger Kerzen stellte nun Frankland fest, dass in Uebereinstimmung mit den Davy'schen, im Widerspruche zu den Le Conte'schen Angaben, die Gewichtsabnahmen in gleichen Brennzeiten auf dem Gipfel des Montblanc ganz dieselben waren wie am Fusse des Berges in Chamonix. Artillerie-Zeitzünder, die den erforderlichen Sauerstoff nicht erst aus der Luft aufnehmen müssen, sondern in Nitratform schon enthalten, dagegen brannten, wie schon der englische Artillerieofficier Mitchell beobachtet hatte, in der verdünnten Luft der höheren Luftschichten langsamer ab als im Thale. Ganz auffällig zeigte sich auf der Bergspitze, auf welcher die Expedition eine Nacht in geschlossenem Zelte zubrachte, die Lichtemission der Kerzenflammen vermindert, und machte sich eine beträchtliche Verkleinerung der leuchtenden Zone im Verhältnisse zu dem mattblauen Basaltheile bemerkbar.

Dass an diesen Erscheinungen nicht etwa die Zusammensetzungsverhältnisse der Luft die Schuld trugen, wurde durch die Analyse von Luftproben nachgewiesen, die in zugeschmolzenen Glasröhren auf dem Montblanc und bei Chamonix angesammelt und nach London gebracht worden waren.

Später (1861) wurden im Laboratorium ähnliche Versuche unter viel stärkeren Luftdruckveränderungen — namentlich Verminderungen — mit gleichbleibenden Resultaten angestellt, und schliesslich der Nachweis geführt, dass unter gewöhnlichem Drucke mit blauer, matter Flamme verbrennende Substanzen in stark comprimirter Luft ausserordentlich stark leuchtend werden. So verbrannte Wasserstoffgas in auf ein Zehntel ihres Volums zusammengepresster Luft mit so hellem Glanze, dass man in einer Entfernung von 2 Fuss von der Flamme kleinen Zeitungsdruck bequem lesen konnte. Gleichzeitig wurde ihr ursprünglich discontinuirliches Spectrum in ein vom Roth bis zum Violet continuirliches verwandelt.

In diesen, in comprimirter Luft stark leuchtenden Flammen konnten feste Partikelchen unmöglich vorhanden sein, sodass die Davy'sche Erklärung der Leuchtkraft organischer Flammen durch die Anwesenheit abgeschiedener Kohlenstofftheilchen zweifelhaft wurde. Im Jahre 1867 fasste Frankland diese und ähnliche spätere Versuchsresultate und Erwägungen in einem vor der Royal Institution

gehaltenen Vorträge zu einer ausführlichen Theorie der leuchtenden Flammen zusammen, nach welcher er die grosse Helligkeit der von organischen Gasen und Dämpfen gespeisten Flammen lediglich auf die relativ hohe Dichte der Letzteren zurückführte, indem er zugleich geltend machte, dass solche Flammen vollkommen durchsichtig seien, was dem angeblichen Gehalte an festen Partikelchen durchaus widerspreche.

Diese Theorie hat wenig Anklang gefunden und ist von Frankland in seinen Vorlesungen bald nur noch insoweit aufrecht erhalten worden, als er — vielleicht mit Recht — nur noch einen Theil der Lichtentwickelung auf die Wirkung der grösseren Dichte des Brennmaterials zurückführte, in der Hauptsache jedoch die Davy'sche Erklärung gelten liess.

Die mehrjährige Beschäftigung mit diesen Fragen hat Frankland wiederholt zu spectroskopischen Studien veranlasst, unter deren Ergebnissen vor allen die Entdeckung wichtig geworden ist (1861), dass im Spectrum der Lithiumflamme bei starker Temperatursteigerung ausser der ursprünglich einzig sichtbaren, rothen noch eine blaue Linie auftritt. 1869 veröffentlichte er in Gemeinschaft mit Lockyer Untersuchungen über die Beziehungen von Gasspectren zur Constitution der Sonne und der Sterne, in denen auch für die Spectra des Wasserstoffs und Stickstoffs der Nachweis geführt wurde, dass dieselben mit Steigerung der Temperatur immer complicirter werden.

Auch an den Erörterungen über die Theorie des neu erfundenen Crookes'schen Radiometers hat Frankland seinerzeit unter Beibringung entscheidender Thatsachen theilgenommen. Crookes hatte als bewegende Kraft das Licht angesehen; Frankland dagegen zeigte, dass das von Wärmestrahlen so gut wie freie Mondlicht, auch wenn es bis zu intensivster Helligkeit concentrirt ist, keine Wirkung auf die »Lichtmühle« äussert, wogegen bereits die von der angenäherten menschlichen Hand ausgehenden dunklen Wärmestrahlen den Apparat in lebhafte Rotation versetzen.

Mehrfach haben Frankland klimatologische Fragen beschäftigt, welche sich ihm namentlich auf seinen zahlreichen Reisen aufdrängten. So lebhaft sein Sinn für die Schönheiten der ihn umgebenden Natur war, so war dabei sein wissenschaftliches Interesse doch unermüdlich lebendig, und selten kehrte er aus den Alpen oder aus Norwegen zurück, ohne neue werthvolle Beobachtungen angestellt oder neue Ideen über Geschehenes und Geschautes gefasst zu haben. Eine der Früchte dieser Interessen ist seine Theorie der Eiszeiten aus dem Jahre 1864. Die Hauptursache der merkwürdigen Kälteperioden sah er in dem damaligen Vorhandensein warmer Meere, welche durch starke Verdunstung die Mengen atmosphärischer Niederschläge und damit der Schneeansammlungen und Gletscherbildungen

auf den Gebirgen beträchtlich gesteigert und hierdurch die Temperatur des Inlandes wesentlich herabgedrückt haben sollten. — Bei einem Winteraufenthalte in Davos, wohin er seine schwer erkrankte Gattin begleitet hatte, stellte er interessante Beobachtungen über die Wärmestrahlung der Sonne an, die ohne jede Concentration Temperaturen von mehr als 100° hervorbrachte, womit sich die ganz abnorm hohen Wintertemperaturen an sonnigen und windgeschützten Stellen, selbst bei ungewöhnlich tiefen Luft- und Schatten-Temperaturen, in diesen Hochgebirgsthälern vollkommen erklärten. Bei wiederholten Gelegenheiten hat er diese Versuche in England, Norwegen, Deutschland, der Schweiz und Norditalien wiederholt und die Bedingungen festgestellt, welche eingehalten werden müssen, wenn zuverlässige Bestimmungen der Schatten- und Insolations-Temperaturen erhalten werden sollen. Weitere Beobachtungen stellte er gelegentlich über die farbigen Lichthöfe der Sonne und über die Ursachen der berüchtigten trocknen Londonnebel an, welche zur Erklärung dieser Erscheinungen wesentlich beigetragen und die von Frankland selbst ventilirte Frage der Bekämpfung der Letzteren in das Bereich der Möglichkeit befriedigenden Erfolges gerückt haben.

Nicht unerwähnt bleiben dürfen seine 1866 veröffentlichten Bestimmungen der Verbrennungswärmen einer grossen Zahl von Bestandtheilen des animalischen Körpers und seiner Nahrungsmittel, durch welche Frankland wichtige Beiträge zur Beurtheilung der Quellen der Muskelkraft geliefert hat.

Sein Schwager, mein damaliger Züricher College, der Physiologe Adolf Fick, hatte mich anfangs des Jahres 1865 mit einem Gedanken über den Ursprung der Muskelkraft bekannt gemacht, der von der damaligen, von Liebig's Autorität getragenen Theorie wesentlich abwich. Nach letzterer sollte die Verbrennung der Muskelsubstanz selbst, also von Eiweisskörpern, die für die Muskelarbeit erforderliche Energie, die Oxydation der stickstofffreien Nahrungsmittel, der Kohlehydrate und Fette dagegen die zur Erhaltung der thierischen Eigentemperatur nothwendige Wärme liefern. Fick bezweifelte die Richtigkeit dieser Rollenvertheilung der beiden Nährmittelgruppen und entwickelte einen in allem Wesentlichen fertigen Plan zur experimentellen Entscheidung der Frage, indem er mich als Chemiker zur Mitarbeit einlud. Wir sollten, nachdem wir uns auf Stickstoffhunger gesetzt, durch Besteigung eines ansehnlichen und steilen Berges von bekannter Höhe eine aus unseren Körpergewichten genau berechenbare Arbeit leisten, durch Bestimmung der Mengen des kurz vor, während und nach der Besteigung im Harne ausgeschiedenen Stickstoffs ein Maass für die verbrauchte Menge Muskeleiweiss gewinnen, aus derselben die im Maximum entwickelbare Verbrennungswärme berechnen und die derselben äquivalente Arbeitsmenge mit der durch die senk-

rechte Hebung wirklich geleisteten Arbeit vergleichen. Dass mich dieses Programm mächtig packte und ich die Einladung des Freundes mit Freuden annahm, ist wohl verständlich. Wir haben darauf das Ganze oft durchgesprochen, den Arbeitsplan in allen Details genau festgestellt und das Faulhorn als Versuchsberg gewählt.

Freund Fick theilte dann den Plan seinem Schwager brieflich mit. In seiner fast umgehend eingetroffenen Antwort sprach sich Frankland fast enthusiastisch darüber aus und bot seine Theilnahme an der Expedition und seine Mitwirkung an, die mit Freuden angenommen wurde. Anstatt, wie ursprünglich beabsichtigt, nach Norwegen zu gehen, erschien er dann auch schon vor Beginn unserer Universitätsferien in der Schweiz, um zunächst in den Walliser und Savoyer Alpen noch einige Bergbesteigungen auszuführen und auf Fick's Ruf hin sich mit uns zur Faulhornpartie zu vereinigen. Die Witterungsverhältnisse liessen sich jedoch so schlecht an, dass er in Genf die Besserung derselben abzuwarten beschloss. Sie gestalteten sich in der Folge jedoch so hoffnungslos elend, dass er nach einigen Wochen auf dem kürzestem Wege nach London zurückkehrte.

Wir beiden Anderen befanden uns in der glücklicheren Lage, besseres Wetter zu Hause abwarten zu können. Im letzten Drittel des Monats August stellte es sich thatsächlich ein und schien eine gewisse Dauer zu versprechen. Am Abend des 28. August 1865 begannen wir mit der Aufnahme ganz stickstofffreier Nahrung, am Morgen des 29. machten wir uns auf den Weg nach Iseltwald am Brienzer See und führten von da aus die Besteigung des Faulhorns am 30. aus; im letzten Drittel des Weges von dickstem Nebel umgeben, der keinerlei Ausblick auf mehr als 2 Meter Entfernung gestattete. Der in der vorangehenden Nacht und während der Arbeitsleistung selbst von beiden steernirte Harn wurde gesammelt und genau gemessen, sein Harnstoffgehalt unmittelbar nach Erreichung des Gasthauses auf dem Gipfel titrimetrisch bestimmt und schliesslich Proben davon, wie auch von dem ebenfalls gemessenen titrirten Urin der nachfolgenden, oben verbrachten Nacht nach Zürich mitgenommen. Dort wurde in den sechs Proben der Gesammtstickstoff-Gehalt ermittelt und aus den gefundenen Werthen — immer unter für unsere Beweisführung möglichst ungünstigen Annahmen — die in jedem von uns zerstörte Quantität von Muskeleiweiss und daraus die bei seiner Verbrennung disponibel werdende Energiemenge berechnet.

Schon nach wenigen Tagen konnte Frankland gemeldet werden, dass diese Energiebeträge nicht einmal für die allein direct messbare Arbeit der senkrechten Hebung unserer Körpergewichte, die doch nur ein Theil der geleisteten Gesammtarbeit war, auch nur annähernd

ausgereicht haben konnten. Die Antwort lautete recht wehmüthig, dass er nicht dabei gewesen, sonst höchst befriedigt und enthielt das Ersuchen, ihm die Ermittelung der bisher unbekannten calorimetrischen Verbrennungswerthe für die Muskelsubstanz und die wichtigsten stickstoffhaltigen und stickstofffreien Nahrungsmittel zu überlassen. Die prompte Ausführung dieser Bestimmungen durch Frankland hat dann auch die Entscheidung der Frage noch viel schärfer als unsere Rechnungsoperationen gestaltet.

Wenn ich hier etwas ausführlicher, als vielleicht nothwendig erscheint, geworden bin, so hat dies namentlich darin seinen Grund, dass sich in England bezüglich der eigentlichen Autorschaft dieser Untersuchung eine Legende zu bilden scheint, welche das Verdienst Adolf Fick's etwas in den Schatten zu drängen droht. In einem kurzen, sonst vortrefflichen Nachrufe auf Frankland, den vor etwa Jahresfrist Professor J. R. Japp vor der »Institution of Civil Engineers« gegeben hat, findet sich der Satz: »In 1865 Frankland, Fick and Wislicenus arranged an experiment to put to a crucial test the theory, that the source of muscular power is the oxydation and destruction of the muscles themselves« etc. Darin ist Frankland's Name, sogar gegen die alphabetische Reihenfolge, vor den von Fick gestellt, wodurch der Schein entstehen kann, als sei Frankland der eigentliche Vater des Gedankens, während derselbe in seiner ganzen Ausdehnung einzig und allein von Fick herrührt. Wenn es dann weiter heisst: »Frankland was prevented from taking part in the ascents (des Faulhorns) »which was carried out by Fick and Wislicenus, but upon him devolved the subsequent laboratory analyses, as also certain calorimetric experiments to determine the heat values of different kinds of food«, so ist auch das nur im allerletzten Theile des Satzes richtig, da die eigentlich entscheidenden, chemischen Analysen nur im Laboratorium der Universität Zürich ausgeführt worden sind. Meinen eigenen Antheil an der Arbeit habe ich selbst übrigens immer recht gering angeschlagen. Dass mein Name mit dem Fick's an der Spitze der zuerst in der Vierteljahrschrift der Züricher naturforschenden Gesellschaft erschienenen Abhandlung steht, ist trotz meines Wunsches, nur im Texte als chemischer Helfer genannt zu werden, geschehen. Fick hat es eben nicht anders gewollt, und ich habe mich schliesslich doch auch darüber gefreut, mich neben dem Namen meines brüderlichen Freundes genannt zu sehen. Frankland's grosse Verdienste um die Entscheidung der wichtigen physiologischen Frage bleiben ja auch nach Herstellung der historischen Richtigkeit ungeschmälert.

Während der achtziger Jahre hat sich Frankland vielfach auch mit der Technik der elektrischen Beleuchtung beschäftigt, die er verhältnissmässig schon sehr früh auf seinem Landsitze in Reigate

eingerichtet hatte. Der dazu nothwendige Strom musste mit Hülfe einer Gaskraftmaschine im Hause selbst erzeugt und in den Stunden des grössten Bedarfs aus einer Accumulatorenbatterie verstärkt werden. Bedingungen und Verlauf der in ihr ablaufenden Vorgänge reizten ihn zu gründlichen Studien, deren Frucht mehrfache Verbesserungen wurden. Die »Proceedings« der »Royal Society« vom Jahre 1883 und 1889 enthalten Aufsätze über die Theorie des Apparates.

Frankland's zahlreiche Abhandlungen erschienen theils in den speciellen »Reports« der städtischen und staatlichen Commissionen, denen er als ihr fruchtbarstes Mitglied angehörte, theils in einer grösseren Zahl von Fachzeitschriften. Diejenigen rein wissenschaftlichen Inhaltes finden sich hauptsächlich in den Philosophical Transactions, im »Philosophical Magazine«, dem »Journal of the Chemical Society« und den »Proceedings« der »Royal Society«; bis zum Ende der sechziger Jahre erschienen die chemischen unter ihnen fast ausnahmslos gleichzeitig auch deutsch in Liebig's Annalen.

Im Jahre 1877 publicirte er eine mehr als tausend Druckseiten umfassende, mit einleitenden Bemerkungen versehene Zusammenstellung seiner Abhandlungen unter dem Titel »Experimental Researches in Pure, Applied and Physical Chemistry«, welche er seinem Freunde und Lehrer Robert Bunsen widmete. Als andere grössere Werke aus seiner Feder sind noch die »Lecture Notes for Chemical Students«, in zwei Bänden, die dritte Auflage 1884 in gemeinschaftlicher Bearbeitung mit Japp und endlich »Water Analysis for Sanitary Purposes« in zwei Auflagen, deren letzte 1890 erschien, zu nennen.

Auf einen Mann von so hervorragenden und ausgedehnten Verdiensten um Erkenntniss und öffentliches Wohl häuften sich selbstverständlich Ehrenbezeugungen aller Art, von denen nicht nur seine Heimath, sondern auch das Ausland vollgemessenen Antheil spendeten.

Schon 1853, also erst 28 Jahre alt, wurde er zum Mitgliede der Royal Society ernannt. Wiederholt und lange Jahre gehörte er dem »Council« derselben — 1887 und 1888 überdies als Vice-Präsident der Gesellschaft —, von 1895 bis zu seinem Tode als Foreign Secretary an. 1857 verlieh sie ihm die Royal-Medaille, 1895 die Copley-Medaille, die höchste der von ihr zu vergebenden Auszeichnungen. Die Chemical Society erwählte ihn 1871, das Institute of Chemistry bei seiner Gründung zum Präsidenten. Im Jahre 1873 ernannte ihn die Universität Oxford zum Doctor des Civilrechtes (D. C. L.), 1884 Edinburgh zum Doctor beider Rechte (L. L. D.) und 1895 wurde er

bei dem Jubiläum der Königin Victoria für seine Verdienste um das öffentliche Wohl durch Verleihung des Commandeurkreuzes des Bathordens nobilitirt.

Die französische Académie des Sciences erwählte ihn 1866 zu ihrem correspondirenden, später zu ihrem auswärtigen Mitgliede. In gleicher Eigenschaft gehörte er seit 1879 der Münchener Academie der Wissenschaften, später auch den Academien von Berlin, St. Petersburg, Upsala und Washington und von 1884 der Wiener Academie als correspondirendes Mitglied an. 1882 ernannte ihn die Universität Würzburg gelegentlich ihres 300-jährigen Jubiläums zum Ehrendoctor der Medicin.

Zum Schlusse noch einige wenige Worte über Frankland als Menschen!

Schon der erste Eindruck seiner schlicht vornehmen Erscheinung war ein bedeutender und in hohem Grade sympathischer, der sich bei öfterer Begegnung und näherer Bekanntschaft noch befestigte und vertiefte. Meist sehr ruhig und sehr ernst, die personificirte Objectivität und Zuverlässigkeit, konnte Frankland zuweilen — namentlich wenn der fast Allzubeschäftigte unter dem Zwange absorbirender Gedankenarbeit stand — auch wohl kühl und streng und von einer gewissen Unnahbarkeit umgeben erscheinen. Zu solchen Zeiten konnte es wohl geschehen, dass die Seinigen das verehrte Haupt der Familie etwas mittheilsamer und zugänglicher für ihre augenblicklichen Interessen wünschen durften, für das kundige Auge blickte aber auch dann tiefes Wohlwollen als Grundzug seiner innersten Natur unverkennbar durch alle Hüllen hindurch. In Stunden, Tagen und Wochen verminderter oder ganz gehobener Arbeitslast konnte er in vertrauten Kreisen von Herzen fröhlich sein. In seinem behaglichen Hause war er der liebenswürdigste, zart aufmerksame Wirth und bei ihm persönlich nahestehenden Menschen der anspruchsloseste, fast noch liebenswürdigere Gast.

Mir selbst ist er mehr als ein Menschenalter hindurch, auch schon vor der Knüpfung verwandtschaftlicher Bande zwischen unseren Familien, ein allezeit gütiger und treuer Freund gewesen, dem ich vielseitige Förderung und manches werthvolle Zeichen besonderen Vertrauens zu danken hatte. So war auch für mich sein Tod ein herber Verlust.

Johannes Wislicenus.

Verzeichniss der Publicationen E. Frankland's.

1847. E. Frankland mit H. Kolbe: On the chemical constitution of Metacetonic Acid and some bodies related to it: Memoirs Chem. Soc. 3, 386.

1848. — mit H. Kolbe: Ueber die Zersetzungsproducte des Cyanäthyls durch Einwirkung von Kalium: Ann. d. Chem. 65, 269 und Journ. Chem. Soc. 1, 60.

— mit H. Kolbe: Ueber die chemische Constitution der Säuren der Reihe $(C_2H_2)_nO_4$; Ann. d. Chem. 65, 288.

1849. On the isolation of Organic Radicals: Journ. Chem. Soc. 2, 265 und Ann. d. Chem. 71, 171.

On a new series of organic bodies containing Metals and Phosphorous: Journ. Chem. Soc. 2, 297 und Ann. d. Chem. 71, 213.

1850. Isolation of the radical amyl: Journ. Chem. Soc. 3, 30 und unter dem Titel »Untersuchungen über die organischen Radicale«, 2. Abh.; Ann. d. Chem. 74, 41.

On the action of solar light upon ethylic iodide; Journ. Chem. Soc. 3 322 und Ann. d. Chem. 77. 221.

1851. On artificial illumination; Proceed. Royal Inst. of Great Brit. 1851, 1.

1852. On a new series of organic bodies containing metals; Philos. Transact. 142, 417 und Ann. d. Chem. 85, 329.

Contributions to the knowledge of the manufacture of gas; Memoirs of the Manchester Library [2] 10, 71.

1853. — mit Ward: On an improved apparatus for the analysis of gases; Journ. Chem. Soc. 6, 197 und Ann. d. Chem. 88, 82.

Analyse eines Schieferthones; Mem. Geolog. Survey of Great Britain 5, 1, 479.

Ueber künstliche Beleuchtung in Hinsicht auf die Interessen der Oekonomie und der Gesundheit; nach Jahresber. 1854, 799 in Proceed. Royal Institution of Great Britain 1853, 319.

1854. On an improved gas-burner; Ures dictionary 7th ed. 2, 562.

Artificial human milk; Manchester Guardian, Decbr. 1854.

Production of organic bodies without the agency of vitality; Proceed. Royal Institution vol. 2.

1855. Researches on organometallic bodies: Zincethyl; Philos. Transact. 145, 259 und Ann. d. Chem. 95, 28.

1856. Zur Geschichte der organischen Metallverbindungen; Ann. d. Chem. 99, 353.

On a new series of organic acids containing nitrogen; Philos. Transact. 147, 59 und Ann. d. Chem. 99, 342.

1857. On a new series of compounds derived from ammonia and its analogues; Proceed. Royal Soc. 8, 502.

1858. Sodiummethyl and Potassiummethyl; Proceed. Royal Soc. 9, 345 und Ann. d. Chem. 110, 107.

1859. Erste Mittheilung über die Schnelligkeit der Verbrennung von Kerzen auf dem Montblanc: Institut, 1859, 336 nach J. B. 1859, 35.

Researches on organometallic bodies. Bakerian Lecture: Philos. Transact. 179, 401 und Ann. d. Chem. 111, 44.

— mit A. W. Hofmann: On the desodoration of sewage: Report to the Metropolitan Board of Works.

1860. On the composition of air from Montblanc: Journ. Chem. Soc. 13, 22.

— mit Duppa: Vorläufige Notiz über Boräthyl: nach Proceed. Royal Soc. 10, 365 in Ann. d. Chem. 115, 319.

1861. On the blue band of the Lithium-Spectrum. Philos. Mag. [4] 22, 472.

On the influence of atmospheric pressure upon some of the phenomena of combustion: Philos. Transact. 151, 629.

On the influence of atmospheric pressure upon the burning of time-Fuses: Journ. Royal United Service Inst. 5.

On ground-ice: Journ. Chem. Soc. 14, 113.

1862. On the igniting-point of Coal-Gas: Journ. of Gas-Lighting, Mai 1862 und Ann. d. Chem. 124, 101.

On a new series containing boron: Philos. Transact. 152, 167 und Ann. d. Chem. 124, 129.

1863. On the synthesis of Diethoxalic acid: Proceed. Royal Soc. 12, 396 und vorläufige Notiz über die Synthese einer Leucinsäure: Ann. d. Chem. 126, 109.

— mit Duppa: On a new method of producing the mercury compounds of the alcohol-radicals: Journ. Chem. Soc. 16, 415 und Ann. d. Chem. 130, 101.

— mit Duppa: On the analysis of organic compounds containing Mercury: Journ. Chem. Soc. 16, 471.

— mit Duppa: On a new reaction for the production of the zinc-compounds of the alcohol-radicals: Journ. Chem. Soc. 17, 29 und Ann. d. Chem. 130, 117.

On artificial illumination: Proceed. Royal Institution 1863, vol. 3.

1864. On the combustion of iron in compressed oxygen: Journ. Chem. Soc. 17, 52.

— mit Duppa: Acids of the lactic series: Proceed. Royal Soc. 13, 140 und Ann. d. Chem. 133, 80 und 135, 25.

On the physical causes of the glacial epoch: Philos. Mag. [4] 27, 321.

1865. On Magnesium as a source of light: Journ. of Gas-Lighting Febr. 1865.

Water supply of London: Journ. Chem. Soc. 19, 239.

— mit Duppa: Transformation of the lactic into the acrylic series: Journ. Chem. Soc. 18, 133 und Ann. d. Chem. 136, 1.

— mit Duppa: Synthesis of butyric and caproic ethers from acetic ether: Proceed. Royal Soc. 14, 198 und Ann. d. Chem. 138, 204, 328.

— mit Duppa: Synthesis of ethers and ketones from acetic ether; Philos. Trans. 156, 37.

1866. Contributions to the notation of organic und inorganic compounds: Journ Chem. Soc. 19, 372.

Synthesis of acids of the lactic series: Philos. Trans. 156, 37.

On the origin of muscular power: Philos. Mag. [4] 32, 182.

Proposed water-supply for London: Proceed. Royal Instit., vol. 4.

1867. Theorie der leuchtenden Flammen, Vortrag vor der Royal Institution: s. Jahresber. 1867, 126.

— mit Duppa: Action of sodium und isopropylic iodide upon ethylic acetate: Journ. Chem. Soc. 20, 201 und Ann. d. Chem. 145, 78.

1868. On the combustion of hydrogen und carbonic oxyde in oxygen under great pressure: Proc. Royal Soc. 16, 419 und Ann. d. Chem. Suppl. 6, 308.

— mit Armstrong: On the analysis of potable waters: Journ. Chem. Soc. 21, 77.

On a simple apparatus for determining the gases incident to water analyses: Journ. Chem. Soc. 21, 109.

1869. — mit Lockyer: Researches on gaseous spectra in relation to the pysical constitution of the sun, stars and nebulae: Proc. Royal Soc. 17, 288, 453 und 18, 79.

— mit Mc Leod: On the gases existing in well-waters: Report Brit. Assoc. f. the Advancement of science for 1869.

Analysis of eight samples of sea waters: Proc. Royal Soc. 18, 488.

Source of light in luminous flames: Proceed. Roy. Inst., vol 5.

1870. — mit Duppa: On the successive action of sodium und ethylic iodide upon acetic ether: Proceed. Royal Soc. 18, 228.

— mit Denison und Morton: Purification of liquid refuse from manufactories: First Report of the Royal Rivers Commission, vols I—IV. Im Auszug Compt. rend. 70, 1054.

— mit denselben: River Pollution by sewage and its remedy: ebenda.

1871. On the development of fungi in potable water: Journ. Chem. Soc. 24, 66.

1873. — mit Morton: Purification of polluting water from mines: Reports of the Royal Rivers-Commission, vol V.

1874. Note on some winter thermometric observations in the Alps: Proceed. Royal Soc. 22, 317.

On Potable Water: Bericht über die Entwickelung der chemischen Industrie, 1, 47.

On the softening of hard waters: 6th report of the Rivers-Commission, 203.

On the deterioration of potable waters by transmission through mains and service pipes: 6th report of the Rivers-Commission, 221.

1875. On rivers pollution: Proceed. Roy. Instit. vol. 7.

1876. On some points in the analysis of potable waters: Journ. Chem. Soc. 29, 825.

On organoboron compounds: Proc. Royal Soc. 25, 165.

On coloured solar halos, Nature 13, 404.

Crookes': radiometer: Nature 14, 556.

1877. Transport of solid and liquid particles in sewer gases: Proc. Royal Soc. 25, 542.

On shade temperatures and the measurement of solar intensity; im folgenden Werke Seite 999—1029.

Experimental Researches in pure, applied and physical Chemistry: London, John van Voorst f. 1877.

Lecture notes for chemical Students, I, London 1877.

1878. — mit Thorne: On the luminosity of benzol when burnt with non-luminous combustible gases: Journ. Chem. Soc. 33, 89.

— mit Dobbrin: Constitution of the olefine produced by the action of zinc upon ethylic iodide: Journ. Chem. Soc. 33, 545.

1879. — mit Lawrence: On stannic ethide: Journ. Chem. Soc. 35, 130.

— mit demselben: On plumbic tetrethide: Journ. Chem. Soc. 35, 244.

Dry fog: Proceed. Royal Soc. 1879.

1880. — mit Miss Halcrow: On the action of air upon peaty water: Journ. Chem. Soc. 37, 506.

On the spontaneous oxydation of organic matter in water: Journ. Chem. Soc. 37, 517.

On the action of organo-zinc-compounds upon nitriles and their analogues: ebenda 560.

— mit Louis: Action of zinc-ethyl on azobenzene; ebenda 560.

— mit Evans: Action of zinc-ethyl upon benzonitrile; ebenda 563.

— mit Tompkins: Action of zinc-ethyl on phenylacetonitrile; ebenda 566.

— mit Graham: On a new method of preparing Dinitroethylic acid; ebenda 570.

— mit demselben: On the action of zinc-ethyl on Cyanogen; ebenda 740.

— mit Louis: Action of zinc-ethyl on Benzoylic Cyanide: ebenda 743.

Water-Analysis for Sanitary Purposes: London 1880.

1881. Lecture notes for chemical Students. II, London 1881.

1882. On measuring the relative thermal intensity of the sun and a self-registring instrument. Proceed. Royal Soc., vol. 33.

1883. Chemistry of storage batteries: Proceed. Royal Soc. 35, 67.

1884. — mit Japp: Inorganic Chemistry, London J. & A. Churchill.

Climate in town and country: Proceed. Royal Inst., vol. 10.

1885. On chemical changes in their relation to micro-organisms: Proceed. Chem. Soc. 1885, 9 und Journ. Chem. Soc. 47, 159.

1889. Chemistry of storage batteries: Proceed. Royal Soc. 46, 304.

1898. L'atomicité du bore: Compt. rend. 127, 798.

WILLY KÜHNE.

Unter den hervorragenden Forschern, welche in der eben verflossenen Hälfte des neunzehnten Jahrhunderts der Physiologie ihre Wege wiesen, hat es kaum einen gegeben, welcher die Wichtigkeit der chemischen Methodik für die Zukunft seines Faches verkannt hätte. Die Einrichtung chemischer Abtheilungen an vielen physiologischen Instituten und die Ernennung rein chemisch gebildeter Assistenten zu Vorständen solcher Abtheilungen gab davon sprechendes Zeugniss. Allein wenigen zünftigen Physiologen, den hellsehenden Carl Ludwig voran, war es gegeben, die physiologische Fragestellung dem Stande der chemischen Technik anzupassen, und nur spärliche Auserwählte hatten Muth und Geschick, direct den schwer fassbaren, vom Fachchemiker scheu gemiedenen, chemischen Problemen des Lebensprocesses zu Leibe zu gehen. Zu ihnen gehörte Willy Kühne, der uns im vergangenen Sommer entrissene Physiologe.

Kühne wurde am 28. März 1837 in Hamburg als Sohn eines wohlhabenden Kaufmanns geboren. Die Gymnasialzeit verbrachte er in Lüneburg. Gleich manchem anderen grossen Forscher erweckte er als Schüler keine besonderen Erwartungen, ging aber frühzeitig seine eigenen Wege und zeigte namentlich schon als Knabe ausgesprochene Neigung zu naturwissenschaftlichen Studien. Er bezog 1854 die Universität Göttingen, trat sofort in Wöhler's Laboratorium ein und arbeitete daneben eifrig im physiologischen Institute bei Rudolf Wagner. Mit einer Aufnahmsfähigkeit sondergleichen begabt, konnte er nach kurzer Zeit vom Lernen zum selbstständigen Arbeiten übergehen und mit 19 Jahren den philosophischen Doctorhut erwerben. Seine Dissertation »über künstlichen Diabetes bei Fröschen«, mehr noch eine andere Publication aus dieser Zeit — die mit Hallwachs durchgeführte Untersuchung »über die Entstehung der Hippursäure nach dem Genuss der Benzoësäure« — lassen, obgleich im physiologischen Institute gearbeitet, den Einfluss erkennen, den Wöhler's Gedankenkreis auf ihn ausübte. In der That hat Kühne später

immer Wöhler als seinen eigentlichen Lehrer der Göttinger Periode verehrt.

In dieser Zeit scheint in ihm der Entschluss gereift zu sein, sich zum Physiologen auszubilden. Wenigstens sehen wir ihn in den nächsten Jahren planmässig dieses Ziel verfolgen. Er wandte sich zunächst nach Jena, wohin kurz zuvor der Leipziger physiologische Chemiker C. G. Lehmann als Vertreter der Chemie berufen worden war, von da nach einem Semester nach Berlin, wo er bei Emil du Bois-Reymond und bei Hoppe-Seyler arbeitete. Den Höhepunkt seiner Wanderjahre bildet aber ein dreijähriger Aufenthalt in Paris, wo er im Laboratorium Claude Bernard's, dessen epochemachende Entdeckungen damals die ärztliche Welt in Athem hielten, freundschaftliche Aufnahme fand. Eine Fülle von wichtigen Publicationen, zumeist dem Gebiet der Muskelphysiologie angehörig, stammt aus dieser arbeitsfrohen Zeit.

Nachdem er sich dann in Wien, wo E. Brücke und C. Ludwig damals neben einander wirkten, umgesehen hatte, wurde er 1863 von Virchow zur Leitung der chemischen Abtheilung des pathologischen Instituts berufen. Hier in selbstständiger Stellung, in anregendem Verkehr mit dem seltenen Kreis talentvoller junger Männer, die sich um Virchow schaarten, konnte sich seine Individualität nach allen Seiten entwickeln. Hier fand er Musse, seine Untersuchungen über das Protoplasma in einer an Gedanken und Beobachtungen reichen Monographie (1864), und seine umfassenden physiologisch-chemischen Erfahrungen in dem noch heute werthvollen »Lehrbuch der physiologischen Chemie« zusammenzufassen, daneben noch zahlreiche Einzeluntersuchungen auszuführen. 1868 folgte er einem Rufe als ord. Professor nach Amsterdam, von wo er jedoch schon 1871 als Helmholtz's Nachfolger nach Heidelberg ging.

Wie früher in Berlin, so fanden sich auch in Amsterdam, mehr noch in Heidelberg, wo sich Kühne das physiologische Institut so recht seinen Neigungen entsprechend hatte einrichten können, begabte Jünger ein, die er an seinen Untersuchungen theilnehmen liess, und von denen eine Anzahl sich später selbstständig auf biochemischem oder verwandtem Gebiete hervorgethan hat, so, um nur einige zu nennen, E. Salkowski, Plósz, Wolffhügel, Langley, Chittenden, Krukenberg, Neumeister. In Heidelberg erblühte ihm ein selten inniges und glückliches Familienleben, erwuchs ihm die Freundschaft hervorragender Männer, eines Bunsen, Kirchhoff und Victor Meyer, hier gediehen seine eigenartigsten Untersuchungen zur Reife. Die Lebendigkeit und der Schaffensdrang jüngerer Tage blieben ihm dauernd erhalten. Noch vor zwei Jahren erschienen neue umfassende Untersuchungen, in denen er, an liebgewordene Fragen anknüpfend, die Bedeutung des Sauerstoffs für die Bewegung des Protoplasmas

an der Hand sinnreicher Versuche klarlegte, und mit alter Frische wandte er sich weiteren Arbeiten zu, als ein chronisches, immer qualvoller sich gestaltendes Leiden den Nimmermüden, von Erfolg Verwöhnten niederwarf und am 10. Juni 1900 allen Arbeitsplänen ein Ziel setzte.

Wenn an dieser Stelle nur auf jenen Theil von Kühne's Lebenswerk hingewiesen werden kann, das dem chemischen Gesichtskreise angehört, so kommt seine wissenschaftliche Persönlichkeit nur unvollkommen zur Geltung. Denn er war und fühlte sich als Physiologe und wusste je nach Bedarf auch die histologische und vivisectorische Technik in meisterhafter Weise für die Lösung biologischer Probleme heranzuziehen, nur dass er offen die chemische Methodik als die zur Zeit für die Physiologie wichtigste und zukunftreichste besonders hochhielt.

Seinem unvoreingenommenen und auf das Grosse gerichteten Forscherblick war eben frühzeitig klar geworden, dass die Beantwortung der nächstliegenden und elementarsten physiologischen Fragen vor allem von dem Fortschritt auf drei nur dem Chemiker zugänglichen Gebieten abhängt, jenem der Eiweisschemie, der Fermentwirkungen und des intermediären Stoffwechsels. Ihrer Bearbeitung wandte er sich daher und zwar mit reichem Gelingen zu.

Schon die ersten Versuche über die contractilen Substanzen hatten ihn dazu geführt, sich mit dem chemischen Bau der Muskeln zu beschäftigen. Es gelang ihm, für die von Brücke ausgesprochene Vorstellung, wonach die Todtenstarre durch einen Gerinnungsvorgang zu Stande kommen sollte, schlagende Beweise beizubringen, und den betheiligten Eiweissstoff, das »Myosin«, sowie die anderen Eiweisskörper des lebenden Muskels genauer kennen zu lernen. In ähnlicher Weise hat er dann später auch die Kenntniss anderer thierischer Eiweissstoffe, so jener des Blutes und drüsiger Organe, zu erweitern gesucht. Gemeinsam mit Rudneff untersuchte er ferner das charakteristische Product der »amyloiden« Entartung der Organe, wobei er sich zuerst der Fermente als chemischer Isolationsmittel bediente, mit Chittenden später das von ihm im Nerven aufgefundene Neurokeratin.

Allein diese beschreibende Richtung der Eiweisschemie konnte ihn nicht auf die Dauer befriedigen. Wie Andere vor ihm, hoffte er, durch Spaltung des gewaltigen Eiweissmoleküls in einfachere Producte Aufschluss über seinen Bau zu erhalten. Während man sich aber bis dahin zu diesem Zwecke ausnahmslos der vielfach zu heftig wirkenden Säuren und Alkalien bedient hatte, wandte er mit Vorliebe die vom Organismus selbst gelieferten hydrolytischen Agentien, die Fermente des Darmkanals, an, deren auf das zu spaltende Substrat ab-

gestimmte, schonende und doch tiefgreifende Wirkung für die Gewinnung zumal der ersten, noch hochmolekularen Spaltungsproducte besonders günstige Bedingungen bietet. Der Erfolg zeigte denn auch, dass er einen glücklichen Griff gethan hatte. War man bis dahin geneigt gewesen, sich vorzustellen, dass das »Eiweiss« bei der Verdauung ohne viel Zwischenstufen in ein gut lösliches und diffusibles Product, das »Pepton«, übergeführt würde, woraus sich dann im Thierkörper durch Anhydrirung oder Polymerisirung leicht wieder »Eiweiss« zurückbilden sollte, so stellte sich nun heraus, dass unter dem Einfluss der Verdauungsfermente eine ganze Anzahl unter einander verschiedener Producte auftrat, von denen Kühne die zuerst entstehenden, durch Salze fällbaren als Albumosen, die späteren, nicht mehr durch Salze fällbaren als echte Peptone bezeichnete. Es ergab sich aber weiter, dass die verschiedenen natürlich vorkommenden Eiweisskörper nicht identische Albumosen liefern. Die Fülle der sich hieraus ergebenden Einzelheiten und Beziehungen liess sich zunächst mit Hülfe der zur Zeit verfügbaren Hülfsmittel nicht bemeistern. Erst nach weiterem Ausbau der Eiweisschemie, wie er jetzt einigermaassen in Aussicht steht, wird es möglich sein, die Bedeutung des von Kühne gegebenen Anstosses voll zu würdigen. Auch die grosse Zahl anderer, hierher gehöriger Beobachtungen Kühne's, so über die Bildung von Indol aus Eiweiss bei der Kalischmelze, über Eigenschaften und Vorkommen des »Tryptophans«, des eigenthümlichen, mit Chlorwasser sich rosa färbenden, bei Pancreasverdauung und Fäulniss auftretenden Körpers, wird dann erst in richtigem Lichte erscheinen.

Auf die Untersuchung der Fermentwirkungen wurde Kühne durch Versuche über Pancreasverdauung geführt, welche zuerst deren ungemeine Bedeutung für die Ernährung klarlegten. Dem chemischen Zuge seiner Entwickelung folgend, begnügte er sich nicht mit wirksamen Auszügen, sondern suchte die Fermente, für die er zur Unterscheidung von den Fermentorganismen die Bezeichnung Enzyme einführte, möglichst zu isoliren. Für das Trypsin, so nannte er das eiweissspaltende Ferment des Pancreassaftes, gelang ihm das auch in sonst nicht erreichtem Maasse. Mit Hülfe möglichst gereinigter Fermentpräparate versuchte er ferner, die Wirkungsweise der einzelnen Fermente, die vorläufig deren beste Charakteristik darstellen, schärfer zu umgrenzen. Er konnte zeigen, dass die eiweissspaltende Wirkung des reinen Pepsins ihr Ende erreicht, bevor es zur Bildung von Leucin und Tyrosin kommt, während das Trypsin in kurzer Zeit einen Zerfall herbeiführt, wie er sonst erst durch stundenlanges Sieden mit Mineralsäuren zu erzielen ist, und dass ein kleiner, der Säurespaltung leicht unterliegender Antheil, das »Antipepton«, der Trypsinwirkung hartnäckig widersteht.

Für die Bearbeitung colloïder Stoffe haben diese, sowie auch die Eiweissuntersuchungen Kühne's manchen technischen Fortschritt gezeitigt. Er brachte das von Hoyrsius in die Eiweisschemie eingeführte Ammoniumsulfat zu allgemeiner Verwendung und machte durch Einführung der Dialysirschläuche auch grössere Flüssigkeitsvolume der Behandlung durch Dialyse zugänglich.

Von den Arbeiten Kühne's auf dem Gebiet des intermediären Stoffwechsels sind, abgesehen von den unter dem Einfluss Wöhler's entstandenen Untersuchungen über die Bildung der Hippursäure und den bei Hoppe ausgeführten Arbeiten über Icterus und Gallenbildung, hauptsächlich die Aufsehen erregenden Untersuchungen über den Sehpurpur zu nennen. Ausgehend von der Entdeckung Boll's, dass die Stäbchenschichte der Netzhaut im Leben purpurroth ist, im Lichte aber verbleicht, entwickelte er die Vorstellung, dass die Netzhauterregung durch Licht einen photochemischen Vorgang darstelle. Trotz der Schwerzugänglichkeit und Veränderlichkeit des Farbstoffs — 30 Froschnetzhäute geben beim Ausziehen mit 1 ccm Natriumcholatlösung eine carminrothe Flüssigkeit — gelang es ihm, die physikalischen Eigenschaften, Lösungsverhältnisse des Farbstoffs und seine Beziehungen zur Gesichtswahrnehmung in umfassender Weise zu ermitteln. Wenn er auch die anfangs gehegte Hoffnung, auf diesem Wege das Räthsel der Lichtempfindung aufzuklären, bald selbst aufgab, so wird doch die Kunst, mit der er der überaus schwierigen Aufgabe immer wieder neue Angriffspunkte und neue Resultate abzugewinnen wusste, stets als ein seltenes Beispiel von Vielseitigkeit und virtuoser Methodik Bewunderung finden.

In dieser Untersuchung tritt der individuelle Zug von Kühne's Begabung vielleicht am stärksten hervor: rasche Erfassung des Wesentlichen, Unerschöpflichkeit in der Wahl der Hülfsmittel und naive Freude am Auffinden neuer Thatsachen. Er arbeitete eben leicht und aus dem Vollen, einem Künstler vergleichbar, ohne Nebenzweck, während des Schaffens nur seinem Temperament und dem leidenschaftlichen Bedürfniss nach Erkenntniss gehorchend. Dieser künstlerische Zug war seinem Wesen eigenthümlich, er blieb ihm der Natur und Kunst gegenüber treu und verliess ihn auch im Alltagsleben nicht. Lebensfreude lag in seinem Wesen, edle Geselligkeit war ihm nicht unerwünscht, und der geistsprühenden, von feinem Humor durchwürzten Bemerkungen, die in Mussestunden von seinen Lippen strömten, werden sich seine Freunde noch lange mit Freude und Wehmuth erinnern. Die Achtung, welche Kühne jeder ernsten Leistung entgegenbrachte, seine Herzensgüte und nicht minder die Neigung, mit der er sich zu jüngeren Talenten hingezogen fühlte und ihnen, ohne zu kargen, zur Seite stand, machen es erklärlich, dass

seine näheren Schüler mit dankbarster Verehrung an ihm hingen und sich nicht ohne Noth von seinem Institute trennten.

Auch aus seinen Publicationen lassen sich die Grundzüge seiner liebenswürdigen Natur herauslesen. Freilich in der Abwehr wusste er andere Saiten anzuschlagen und von der Ueberlegenheit seines Urtheils und seines Styls treffend Gebrauch zu machen. Nie hat er aber diese rauhe Seite dem Unselbstständigen gegenüber hervorgekehrt und auch dem Ebenbürtigen gegenüber nur dort, wo er absichtliches Missverstehen oder Entstellung zu erblicken glaubte. Denn in Wirklichkeit stand er der Sache und auch den eigenen Leistungen mit aller Objectivität gegenüber. Er freute sich jedes Fortschritts auf den von ihm erschlossenen Gebieten, unbekümmert darum, ob etwa dabei seine eigenen Vorstellungen eine Richtigstellung erfuhren, und so forderte er das, was ihm selbst so hoch stand, Wahrhaftigkeit gegen sich und die Wissenschaft, als etwas Selbstverständliches auch von Anderen, wie dies dem Manne ziemte, der sein Leben ganz in den Dienst der Erkenntniss gestellt hatte. Dass er die breite Heerstrasse mied und eigene Bahnen wandelte, mochte ihm hie und da den Widerspruch der Zeitgenossen eintragen, sichert ihm aber jene dankbare Anerkennung, wie sie die Wissenschaft führenden Geistern schuldet.

F. Hofmeister.



J. Tyldesley

JOHAN KJELDAHL.

Die Methode zur Stickstoffbestimmung, welche Kjeldahl vor 17 Jahren publicirte[1]) und welche jetzt überall eingeführt ist, wo man thierische und pflanzliche Stoffe analysirt, hat seinen Namen wohl am meisten berühmt gemacht. Der Werth der Methode ist ungemein gross; wer aus eigener Erfahrung die Arbeit mit der Will-Varrentrap'schen Methode gekannt hat, erkennt mit lebhafter Dankbarkeit die ausserordentliche Erleichterung, welche Kjeldahl's Methode gewährt, ganz besonders bei der Analyse von Flüssigkeiten. Der Umstand, dass eine Stickstoffbestimmung wohl die einfachste quantitative Bestimmung wurde, hat selbstverständlich das Studium der Umbildung stickstoffhaltiger Körper im Organismus im höchsten Grade begünstigt. Kjeldahl hat entschieden Recht gehabt, wenn er die Erwartung hegte, dass mit seiner Methode Fragen gelöst werden könnten, welche bis dahin nicht oder in ganz ungenügender Weise bearbeitet waren, weil eben die Schwierigkeit und Langsamkeit der älteren Methoden hier hinderlich waren, besonders bei der Untersuchung der leicht zersetzlichen organischen Körper. Es sind deshalb eben die physiologischen Wissenschaften gewesen, welche in erster Linie Nutzen aus der Methode gezogen haben; dass Kjeldahl's Methode für agriculturchemische und technische Untersuchungen sowie für allerlei Controll-Zwecke ganz unschätzbar ist, braucht kaum erwähnt zu werden.

Kjeldahl fühlte stark die Mängel der älteren Methoden, als er etwa um 1881 Studien über Eiweiss-Umbildung beim Keimungsprocess und bei der Bier-Gährung angefangen hatte. Eine neue Methode musste eben geschaffen werden; er legte entschlossen seine Hauptstudien bei Seite, um zunächst ein neues Werkzeug zu ge-

[1]) Kjeldahl theilte seine Methode zuerst als Vortrag in der chemischen Gesellschaft in Kopenhagen am 7. März 1883 mit. Zuerst gedruckt wurde die Arbeit in der Zeitschrift für analytische Chemie Bd. 22, 366 [1883]; später und etwas ausführlicher in Meddeleiser fra Carlsberg Laboratoriet, Bd. 2, S. 1—27; französisches Resumé S. 1—12 (Juni 1883).

winnen. Den Ausgangspunkt bei dieser Arbeit bildeten die Angaben Wanklyn's und anderer englischer Chemiker, dass Behandlung der stickstoffhaltigen Körper mit Kali und Kaliumpermanganat einen gewissen Theil des Stickstoffs als Ammoniak in Freiheit setzen sollte. Diese Wirkung erwies sich jedoch recht unregelmässig und verschieden für verschiedene Körper; eine Methode für exacte Bestimmungen liess sich nicht auf diesem Wege finden. Nach solchen vergeblichen Bestrebungen wurde Kjeldahl aber von dem sehr naheliegenden Gedanken ergriffen, dass die Resultate besser werden könnten, wenn die Oxydation in saurer Flüssigkeit geschehe, indem die Neigung zur Ammoniakbildung unter solchen Umständen grösser sein müsste als in alkalischer Flüssigkeit. Die Anwendung verdünnter Säure ergab schon eine bedeutende Steigerung der Ammoniakbildung; jedoch erst Anwendung von concentrirter Schwefelsäure, Erwärmung bis fast zur Siedehitze und nachfolgender Permanganat-Zusatz führten zum gewünschten Resultat. Die Idee, welche, wie wohl alle genialen Ideen, äusserst naheliegend ist, blitzte plötzlich bei Kjeldahl auf; es lag aber eine grosse, ermüdende Arbeit in der Ausarbeitung und Controllirung der Methode. Kjeldahl hat auch viel Zeit verwendet auf die Anpassung der jodometrischen Säure-Titrirung für die Bestimmung der bei Zerlegung des stickstoffhaltigen Körpers gebildeten Ammoniakmenge. Diese Seite der Methode ist übrigens eine Sache für sich; nicht überall hat diese schöne Titrirmethode Eingang gefunden.

Die Methode in ihrer ursprünglichen Form war ein grosser Fortschritt. Namentlich in deutschen Zeitschriften entwickelte sich bald eine Discussion über die Genauigkeit und über die beste Ausführung der Methode, und diese Discussion, in Verbindung mit Erfahrungen aus dem Carlsberg-Laboratorium, führten zu kleinen Verbesserungen in Bezug auf die Destillation und das Titrirverfahren[1]). Es muss jedoch erwähnt werden, dass besonders deutsche Chemiker das Verdienst der weiteren Entwickelung der Methode haben, welche z. B. die Beigabe von Kupferoxyd u. dergl. eingeführt haben, wobei die Wirkung der Schwefelsäure ganz bedeutend verstärkt wird; die Anwendung von Permanganat kann dadurch oft ganz erspart werden. Auch die wichtige Anpassung der Methode für Nitrate oder Nitrokörper enthaltende Substanzen ist als eine von anderen Chemikern stammende Verbesserung zu nennen.

Ist also die Kjeldahl'sche Methode ein vorzügliches Werkzeug besonders für chemisch-physiologische Forschungen geworden, so bietet doch auch die Thatsache, dass die Methode in ihrer ursprünglichen Gestalt auf Proteïnstoffe Verwendung finden kann, directes

[1]) Meddelelser Bd. 2, S. 323—332 (französ. Resumé S. 193—198) [1888].

Interesse als Beweis dafür, dass diese Stoffe nicht Azo- so wenig wie Nitro- oder Nitroso-Gruppen enthalten. (Munk).

Für die eigene, weitere Forschung Kjeldahl's spielte später seine Methode nicht die grosse Rolle, die er selbst für sie bestimmt hatte. Seine Studien über den Eiweiss-Umsatz wurden nicht wieder systematisch aufgenommen, obwohl er Pläne dafür hatte und gelegentlich Vorarbeiten ausgeführt hat, besonders über die proteolytischen Enzyme der Pflanzen.

In den ersten Jahren seiner Wirksamkeit am Carlsberg-Laboratorium beschäftigte Kjeldahl sich mit Extract- und Weingeist-Bestimmungen in Bier und Würze, namentlich mit Rücksicht auf technische Controll-Fragen[1]). Bald wurde er jedoch in rein wissenschaftliche Untersuchungen hineingeführt. 1879 und 1881 publicirte er seine hübschen Untersuchungen über zuckerbildende Enzyme[2]), welche Arbeiten, als für gewisse Fragen bahnbrechend, Anerkennung fanden, zumal vor dem Erscheinen der betreffenden Abhandlungen »Untersuchungen über die Factoren, welche die Enzymwirkung beeinflussen, recht sparsam und einzelnstehend waren«. Kjeldahl bearbeitet hierher gehörige Fragen, besonders den Einfluss der Temperatur und gewisser Reagentien, in einer systematischen und exacten Weise. Er erreicht dadurch Resultate von grosser Bedeutung für das Verständniss der Abhängigkeit der Enzymwirkungen von äusseren Verhältnissen; auch seine experimentell gestützten Auseinandersetzungen über Messung der Concentration oder Kraft einer Enzymlösung haben viel zur Klärung der betreffenden Fragen beigetragen. Das Ansehen, welches seine Enzym-Untersuchungen geniessen, geht zur Genüge aus der Art und Weise, in welcher sie fortan citirt werden, hervor; man vergleiche z. B. Duclaux's grosses Werk oder Bourquelot's kleinere, in Bezug auf kritische Beurtheilung der Literatur aber sehr lobenswerthe Uebersicht (Les ferments solubles, 1896). Auffällig ist es aber, dass Oppenheimer's kürzlich erschienenes Werk: »Die Fermente etc.« trotz überreichen Literaturverzeichnisses den Kjeldahl'schen Untersuchungen nur ganz wenig Raum bietet — allerdings auch Ungenauigkeiten hat, welche bei wirklicher Kenntniss der Kjeldahl'schen Arbeiten nicht vorgekommen wären.

In den ersten der beiden genannten Enzym-Abhandlungen hat Kjeldahl auch eine sehr praktische Verbesserung der Reischauer'schen Modification des Fehling'schen Zuckertitrirens beschrieben. Später hat er aber nur die exacteren Gewichtsbestimmungen des

---

[1]) ibid. Bd. 1 S. 1—39, (Resumé S. 12—21) [1878].

[2]) ibid. Bd. 1, S. 107—184 (Resumé S. 109—151) [1879]; und Bd. 1. S. 331—338 (Resumé S. 186—188) [1881].

Kupferniederschlages benutzt und hier, wie wir sehen werden, sich ein grosses Verdienst erworben.

Vom Studium der zuckerbildenden Enzyme wurde Kjeldahl theils zu pflanzenphysiologischen Fragen über die Umbildung der Kohlehydrate, theils zu rein chemischen Fragen über die quantitative Bestimmung der verschiedenen Zuckerarten in deren Gemischen geführt. 1881 wurden, gleichzeitig mit den Untersuchungen über das Invertin seine »Untersuchungen über Kohlehydrate in Gerste und Malz, mit besonderer Berücksichtigung des Vorkommens von Rohrzucker« publicirt[1]). Diese Arbeit enthält, neben dem Nachweise eines neuen Polysaccharids in der Gerste (Amylan, ungefähr zu gleicher Zeit und reiner von O'Sullivan isolirt), die wichtige Mittheilung, dass Rohrzucker in reichlicher Menge beim Keimen der Gerste entsteht, und dass er gleichzeitig weiter in Glucose und Fructose gespalten wird. Es wird ferner gezeigt, wie leicht diese Invertirung geschieht, wenn die betreffenden Pflanzentheile für analytische Zwecke mit Wasser zerkleinert werden, ein Verfahren, das ja früher häufig benutzt wurde; und es wird stark betont, dass es nur durch Zugabe von Enzyme vernichtenden Mitteln, resp. von Mitteln, welche die Enzymwirkung verhindern, möglich ist, eine Analyse zu erhalten, welche als Ausdruck für den wirklichen Inhalt der Pflanze gelten kann. Die Zerstampfung der Pflanzentheile mit einer gewissen Menge Baryumcarbonat unter gleichzeitigem Hinzufügen von Alkohol und darauffolgendem Aufkochen, ist eine die Analyse vorbereitende Methode, welche von Kjeldahl eingeführt zu sein scheint; jedenfalls hat Kjeldahl die klarste Motivirung dieser Vorsichtsmaassregel gegeben. Uebrigens ist die betreffende Arbeit von den Pflanzenphysiologen bisher weniger berücksichtigt worden.

In der soeben genannten Arbeit werden auch Versuche gemacht, verschiedene Zuckerarten neben einander zu bestimmen, eine Aufgabe, welche Kjeldahl sehr interessirte und auch die Grundfrage seiner letzten Arbeit bildete. In dieser wichtigen Arbeit, Untersuchungen über das Verhalten der Zuckerarten Kupferlösungen gegenüber[2]), hat Kjeldahl eine bis dahin unberücksichtigte, bedeutende Fehlerquelle bei den auf Kupfer-Reduction beruhenden analytischen Methoden nachgewiesen. Selbst nach den Verbesserungen, welche Maercker's, Allihn's u. A. Arbeiten hier hervorgerufen haben, stimmten ja Zuckerbestimmungen, von verschiedenen Chemikern in verschiedenen Laboratorien ausgeführt, häufig gar schlecht überein,

[1]) Meddelelser Bd. 1, S. 339—379 (Resumé S. 189—195) [1881].

[2]) ibid Bd. 4, S. 1—62 (Resumé S. 1—19) [1895]. In kürzerer Fassung in Oversigt over det k. danske Videnskabernes Selskabs Forhandlinger 1894 publicirt.

während es auffallend leicht war, eigene Parallelanalysen in guter Uebereinstimmung zu erhalten. Kjeldahl beweist nun ganz klar, dass die erwähnten Abweichungen dadurch hervorgerufen werden, dass der Sauerstoff mehr oder weniger leicht Zutritt zur Flüssigkeit während des Reductionsvorganges hat. Die Menge des ausgeschiedenen Kupferoxyduls wird eben durch Sauerstoff-Zutritt verringert und zwar im verschiedenen Grade je nach der Leichtigkeit der Durchlüftung. Diese Erfahrung musste selbstverständlich die radicale Veränderung in der Methode bedingen, dass die Erwärmung der reagirenden Flüssigkeit ohne Sauerstoffzutritt, also am einfachsten im Wasserstoffstrome, geschehen soll. Dadurch erst wird eine Präcision erreicht, die tadellos ist.

Die Tabellen über Reductionsvermögen der verschiedenen Zuckerarten bei wechselndem Gehalte ihrer Lösungen, welche verschiedene Forscher ausgearbeitet hatten, mussten jetzt revidirt werden; auch diese Arbeit hat Kjeldahl für eine Reihe von reinen Zuckerarten ausgeführt. Die Brauchbarkeit dieser Zahlen für die analytische Praxis, in welcher mit Gemischen gearbeitet wird, ist bestritten worden; die Hauptsache aber, die Wichtigkeit des Sauerstoff-Ausschlusses bei der Reduction ist von späteren Forschern vollkommen bestätigt worden, und Kjeldahl gebührt so das Verdienst eines sehr wesentlichen Fortschrittes im Gebiete der Zucker-Analyse. Auch den chemischen Vorgängen bei Reduction der Kupferlösung hat Kjeldahl näher zu treten gesucht. Bei Anwendung der Soldaini'schen Flüssigkeit wurde von ihm die Bildung einer bedeutenden Menge Mesoxalsäure aus Glucose constatirt. Eine Fortsetzung dieser Studien würde sich wohl lohnen.

Mit besonderem Interesse hat Kjeldahl Studien über das optische Drehungsvermögen der Pflanzen-Proteïne, sowie über ihre Löslichkeitsverhältnisse in Weingeist verschiedener Gehalte betrieben. 1892 hat er eine vorläufige Mittheilung darüber publicirt[1]). Beispielsweise sei daraus angeführt, dass sämmtliche Protein-Präparate, welche aus Weizenmehl durch Ausziehen mit Weingeist und wiederholte Fällung mittels starker Abkühlung gewonnen werden konnten, ziemlich die gleiche procentische Stickstoffmenge (17.25 pCt.) und Kohlenstoffmenge (ca. 52 pCt.) besassen, und dass diese in 55-procentigem Alkohol klar gelösten Präparate eine optische Drehung $\alpha_D = -92^0$ auffällig constant zeigten, selbst bei Weizen sehr verschiedener Provenienz und aus sämmtlichen 4 Jahren, in denen die Untersuchung bis 1892 ausgeführt war. Dieses spricht entschieden gegen die Ritthausen'sche

[1]) Forhandlingerne ved de skandinav. Naturforskeres 14. Möde i Kjöbenhavn 1892, S. 385—390. Diese Mittheilung wird demnächst in Meddelelser fra Carlsberg Laboratoriet in dänischer und französischer Sprache wieder publicirt werden.

Annahme dreier verschiedener, in Weingeist löslicher Proteïnstoffe im Weizen. Aehnliches wurde für Roggen gefunden; für die betreffenden Protein-Präparate wurde $\alpha_D = -121^0$ gefunden u. s. w.

Kjeldahl hat hier biologisch-chemische Fragen von hervorragendem Interesse in Arbeit genommen, welche einem nur wenig bebauten Felde angehören. Die feinere Charakteristik der für die einzelnen Arten eigenthümlichen Modificationen der allgemein vorkommenden Pflanzenstoffe steht noch so ziemlich ausserhalb der Forschung. Kjeldahl legte selbst gerade auf diese Untersuchungen einen grossen Werth; ob er in der weiteren Forschung auf Schwierigkeiten gestossen, lässt sich nicht entscheiden. Sonderbar ist es aber, dass acht Jahre vergangen sind, ohne jedwede weitere Publication seiner hierauf bezüglichen Resultate.

Ausser den genannten, zum Theil in natürlichem Zusammenhange stehenden Arbeiten, hat Kjeldahl einige kleinere Aufsätze publicirt, über Cholin als constanten Bestandtheil des Bieres[1]) und über Anwendung des Quecksilberoxydes anstatt des Kupferoxydes bei der von Messinger verbesserten Kohlenstoffbestimmung mittels Chromsäure[2]) u. s. w. Hier theilt er auch die Construction eines vorzüglichen Decompositionskolbens mit.

Ueberschaut man Kjeldahl's gesammte Arbeiten, so wird man finden, dass sie alle das Bestreben zeigen, die Entwickelung exacter chemischer Methoden zu fördern, und er ist ja gerade als Schöpfer vorzüglicher Methoden von allen Seiten anerkannt. Seine Vorliebe für methodologische Fragen steht unzweifelhaft mit seinem grossen Interesse für physikalische Studien in Verbindung; die exacte Methodik der Physik hatte ihn in jüngeren Jahren sehr gefesselt, und in den späteren Jahren verfolgte er mit lebhaftem Interesse die rüstige Entwickelung der modernen physikalischen Chemie. Auch von solchen Gesichtspunkten aus musste die Angabe Hill's, dass die Wirkung der Maltase ein typisch-reciproker Vorgang sei, Kjeldahl sehr interessiren. Vorläufige Untersuchungen, welche Kjeldahl auf Veranlassung dieser Angabe ausführen liess, gaben jedoch ein negatives Resultat, womit noch nicht gesagt sei, dass Hill Unrecht hat. Die früher genannten Untersuchungen Kjeldahl's über zuckerbildende Enzyme gaben ihm allerdings die Auffassung, dass selbst eine recht bedeutende Häufung der Spaltungsproducte keinen Einfluss auf die betreffenden Enzymwirkungen hat, und insofern wird seine Autorität vielleicht gegen die Hill'sche Lehre angeführt werden. Leider müssen wir jetzt Kjeldahl's persönliche Theilnahme in der Discussion dieser sowohl

[1]) Meddelelser Bd. 3, S. 79—87 (Resumé S. 67—74) [1891].
[2]) *ibid.* Bd. 3, S. 110—121 (Resumé S. 98—106) [1891].

in physiologischer als chemischer Beziehung wichtigen Frage vermissen, einer Frage, welche sowohl von Anhängern als von Gegnern Hill's mitunter recht leicht abgefertigt wird.

Johan Gustav Christoffer Thorsager Kjeldahl wurde in Jägerspris im nördlichen Theile der Insel Seeland am 16. August 1849 geboren; seine Eltern waren Bezirksarzt Kjeldahl und Frau Johanne, geb. Lohmann. Seine Schulbildung erwarb er am Staatsgymnasium zu Roeskilde; 1867 ging er nach der Maturitätsprüfung an die Universität Kopenhagen; dort und an der polytechnischen Hochschule daselbst bildete er sich als Chemiker aus; 1873 absolvirte er das polytechnische Staatsexamen für »angewandte Naturwissenschaft« mit besonderer Auszeichnung. In demselben Jahre wurde er Assistent bei C. T. Barfoed am chemischen Laboratorium der kgl. dänischen Landwirthschaftlichen Hochschule, woselbst er auch gelegentlich bei den Fjord'schen Versuchen mitbetheiligt war. Barfoed brachte Kjeldahl in Verbindung mit dem hochverdienten Brauer J. C. Jacobsen, dem späteren Stifter des grossen Carlsberg-Fonds, welcher damals einen Chemiker suchte und Kjeldahl am 1. Mai 1875 engagirte, zunächst mit der Aufgabe, ein Laboratorium einzurichten, in welchem technisch-chemische Analysen für Brauereizwecke ausgeführt werden konnten. Nach der Stiftung des Carlsberg-Fonds wurde das Laboratorium, nun mit in wissenschaftlicher Richtung sehr erweitertem Programm, durch diesen Fonds unterhalten, und Kjeldahl wurde vom 1. October 1876 zum Vorstand der chemischen Abtheilung des Laboratoriums ernannt. In dieser Stellung blieb er bis zu seinem Tode.

Kjeldahl's Wirksamkeit während der etwa 25 Jahre, in welchen er im Carlsberg-Laboratorium arbeitete, ist oben geschildert. Hier kann hinzugefügt werden, dass er mit Freude den jüngeren Männern, welche im Laufe der Jahre als Assistenten bei ihm arbeiteten, beistand, sich weiter in technischer oder wissenschaftlicher Richtung auszubilden. Er stellte ihnen mit grosser Liberalität freie Zeit zur Disposition für ihre persönlichen Arbeiten und Studien und unterstützte sie in der liebenswürdigsten Weise als guter Rathgeber. Auch Techniker und Forscher vom Auslande haben gelegentlich bei Kjeldahl gearbeitet und in kürzerer oder längerer Zeit von seiner Einsicht Belehrung gezogen.

Im Jahre 1890 wurde Kjeldahl Mitglied der dänischen Gesellschaft der Wissenschaften, 1892 Mitglied der Gesellschaft der Wissenschaften in Christiania, und in demselben Jahre wurde ihm der Titel Professor verliehen. 1894 wurde er Doctor honoris causa an der Kopenhagener Universität und 1892 erhielt er das Ritterkreuz des Dänebrogordens.

In den letzten zwei Jahren war Kjeldahl leidend, eine Art Depression, eine Form von Gehirnermüdung, machte es ihm schwer, systematisch zu arbeiten. Nach längerem Erholungsaufenthalte im Süden und in Norwegen schien eine Besserung einzutreten. Während eines Aufenthaltes in Tisvilde auf Seeland starb er plötzlich beim Baden am 18. Juli 1900. Ein Herzschlag unterbrach das Leben des nur 51-jährigen Mannes. Schon in früheren Jahren hatte Kjeldahl ab und zu an geistiger Ermüdung gelitten und war zeitweise dadurch beim Arbeiten gehindert. In derartigen Perioden fühlte er wohl die Entbehrung einer regelmässigen, einen Zwang bietenden Lehrthätigkeit, welche erfrischend und aufstachelnd wirken könnte neben der ganz ungebundenen Thätigkeit im Laboratorium; sicher würde Kjeldahl vorzüglichen Erfolg als akademischer Lehrer gehabt haben. Die Lebhaftigkeit seines beweglichen Geistes, sein Reichthum an Ideen und originellen Einfällen, sowie seine grosse Liebe für Kunst und Belletristik haben einen nicht geringen Theil seiner Kräfte in Anspruch genommen, und dieser Umstand, in Verbindung mit einer etwas zarten Constitution, machte ihm eine ununterbrochene, zielbewusst fleissige Forscherthätigkeit unmöglich. Er war reich begabt und besass ein feinfühlendes Gemüth; Arbeitsmensch war er nicht, Streber am allerwenigsten. So konnte die Summe seiner Arbeiten nicht besonders gross werden; was er geleistet hat, ist aber von wirklichem Werthe. Die Wissenschaft verliert in Kjeldahl einen originellen Forscher, welcher seinem kleinen Vaterlande eine Zierde war; die Schaar seiner Freunde betrauert den Verlust einer feingebildeten, edlen Persönlichkeit, die Alle liebten, welche das Glück hatten, den Verstorbenen näher zu kennen.

Pflanzenphysiologisches Laboratorium d. kgl. landw. Hochschule zu Kopenhagen.

December 1900. *W. Johannsen.*



UNIVERSITÉ DE PARIS XI ORSAY

Autorenregister.

1 vor den Seitenzahlen bedeutet Band I,
2 » » » » » II,
3 » » » » » III.

A.

Abegg, R., Bemerk. üb. d. Dissociationswärme d. Violursäure u. d. Wassers 1 393; Berichtig. hierzu 1 626.

Acree, S. F., s. Bailey, J. R.

Albert, R., Veranschaulich. d. Zymase-Wirk. 3 3775.

Albert, R., u. Buchner, Ed., Hefepresssaft u. Fällungsmittel 1 266, 971.

Albitzky, A., Oxydat. einig. höh. Fett-säuren dch. Schwefelsäure u. Ammoniumpersulfat 3 2909.

Amiradžibi, S., s. Gulewitsch, W.

Ansel, O., s. Pechmann, H. v.

Apitsch, H., Einw. d. Nitroso-acylamine auf prim. Basen 3 3521.

Armstrong, E. F., Aethyl-9-harnsäure 2 2308.

Arndt, K., s. Knorre, G. v.

Aschan, O., Camphan 1 1006.

Athanasesu, B., s. Pictet, A.

Autenrieth, W., u. Rudolph, P., Phosphorylir. d. aromat. Aminbasen 2 2099; Einw. von Phosphorsulfochlorid auf aromat. Amine bei Ggw. von Alkali 2 2112.

Auwers, K., Constitut. d. Oxyazokörper 1 1302; Atomwander. (d. Acetylgruppe) 2 1923.

B.

Bach, A., Höhere Wasserstoffhyperoxyde 2 1506, 3 3111.

Baeyer, Ad., Systematik u. Nomenclatur bicycl. Kohlenwasserstoffe 3 3771; Geschichte d. Indigo-Synthese. *Sonderheft*, LI.

Baeyer, Ad., u. Villiger, V., Einw. d. Caro'schen Reagens auf Ketone 1 124, 858; Benzoylwasserstoffhyperoxyd u. d. Oxydat. d. Benzaldehyds an d. Luft 2 1569; Nomenclatur d. Superoxyde u. Superoxyde d. Aldehyde 2 2479; Einw. d. Permanganats auf Wasserstoffhyperoxyd u. d. Caro'sche Säure 2 2488; Diäthylperoxyd 3 3387.

Bailey, J. R., u. Acree, S. F., Alkyl-5-oxy-3-triazol-1-propionsäuren 2 1520.

Balbiano, L., u. Trasciatti, D., Derivv. d. Glykocolls 2 2323.

Bamberger, E., Einw. von Formaldehyd auf β-Arylhydroxylamine 1 941; Berichtig. (bez. Theorie d. Sauerstoffactivir. u. Verh. d. Arylhydroxylamine zu Indigblau) 1 1419; Oxydat. d. Benzaldoxims 2 1781; Einw. wss. Natronlauge auf Nitrosobenzol 2 1939; Beziehh. zwischen Azoxy- u. Diazo-Benzol 2 1957; Notiz üb. d. Caro'sche Reagens 2

1959; Einw. von Diazobenzol auf Phenol u. Synthese d. *o*-Oxyazobenzols 3 3188; Umlager. von Azoxybenzol 3 3192; Einw. von Nitrosobenzol auf aromat. Hydrazine 3 3508; Mechanismus d. Umlager. von Arylhydroxylaminen in Aminophenole 3 3600.

Bamberger, E., u. Brady, Fr., Einw. d. Alkalien auf Arylhydroxylamine 1 271; Dimethyl-2.4-phenylhydroxylamin u. Dimethyl-2.4-chinol 3 3612.

Bamberger, E., u. Djierdjian, G., Pyrrolaldehyd 1 536.

Bamberger, E., u. Hill, A., Directe Oxydat. von Jodarylen 1 533.

Bamberger, E., u. Müller, J., Nitrosamine methylirt. Nitraniline 1 100.

Bamberger, E., u. Rising, A., Mesitylhydroxylamin u. Nitrosomesitylen 3 3623; Mesitylchinol 3 3636.

Bamberger, E., u. Rüst, E., *i*-Diazotir. von Arylaminen 3 3511.

Bamberger, E., Schmidt, O., u. Levinstein, H., Einw. von Diazobenzol auf Nitromethan 2 2043.

Bamberger, E., u. Szolayski, B., Einw. von Luft u. Wasser auf *β*-Benzylhydroxylamin 3 3193.

Bamberger, E., u. Tschirner, F., Einw. von Diazomethan auf *β*-Arylhydroxylamine 1 955.

Barbe, G., s. Kehrmann, F.

Bartsch, F., s. Stoermer, R.

Bauer, P., s. Busch, M.

Bäuer, W., s. Pechmann, H. v.

Baur, E., s. Muthmann, W.

Baur-Thurgau, A., Derivv. d. Butyl-xylols 2 2562.

Bazlen, M., s. Bernthsen, A.

Behn, H., s. Michaelis, A.

Behrend, R., u. Meyer, Ferd. C., Einw. von Phenyl-*i*-cyanat auf Aminocrotonsäureester 1 621.

Behrend, R., u. Schreiber, H., Bromaminocrotonsäureester 1 265.

Beurath, A., s. Stollé, R.

Bergell, P., Darst. d. Lecithins 2 2584.

Bernthsen, A., u. Bazlen, M., Hydroschweflige Säure 1 126.

Besthorn, E., u. Garben, E., Einw. von Acetondicarbonsäureester: auf Anilin 3 3139; auf *m*-Phenylendiamin 3 3448.

Bevan, E. J., s. Cross, C. F.

Biedermann, K., s. Jannasch, P.

Bienenthal, A., Einw. d. Glycerin-*α*-chlorhydrins auf tert. Amine 3 3500.

Billmann, E., Einw. von Allylalkohol u. Aethylen auf Mercurisalze 2 1641; Einw. von Allylalkohol auf Kaliumplatochlorid 2 2196.

Billmann, A., s. Rabe, P.

Biltz, H., Oxydat. mit Luftsauerstoff 2 2295.

Biltz, H., u. Kodesdy, E., Nitrotrijodäthylen u. Dinitrodijodäthylen 2 2190.

Bindewald, H., s. Michaelis, A.

Bischoff, C. A., Studien üb. Verkett. XLII. Phenoxypropionsäuren u. Derivv. 1 924; XLIII. *α*-Phenoxy-Buttersäure, -*i*-Buttersäure u. -*i*-Valeriansäure u. deren Ester 1 931; XLIV. Natriumkresolate u. *α*-Bromfettsäureester 1 1249; XLV. Natriumxylenolate u. *α*-Bromfettsäureester 1 1261; XLVI. Carvacrol-, Thymol-, *ps*-Cumenol-Natrium u. *α*-Bromfettsäureester 1 1269; XLVII. Natriumnaphtolate u. *α*-Bromfettsäureester 1 1386; XLVIII. Guajacolderivv. 1 1392; XLIX. Derivv. d. drei Oxybenzoësäureäthylester 1 1398; L. Na-Nitrophenolate u. *α*-Bromfettsäureester 2 1591; LI. Derivv. von gechlort. u. gebromt. Phenolen u. Uebersicht d. quantitat. Umsetz. von Na-Verbb. einwerthig. Phenole mit *α*-Bromfett-

säurecster 2 1603; LII. Derivv. d. Brenzcatechins 2 1668; LIII. Derivv. d. Resorcins u. Orcins 2 1676; LIV. Derivv. d. Hydrochinons 2 1686.

Bistrzycki, A., Oxydat. d. Hydrazobenzols in alkoh.-alkal. Lsg. durch d. Luftsauerstoff 1 476.

Blagden, J. W., s. Hantzsch, A.

Bleier, O., u. Kohn, L., Dampfdichte d. Schwefels 1 50.

Bloch, M., u. Kostanecki, St. v., 2-Methyl-oxy-3-Pheno-γ-pyron (β-Methyl-oxy-3-chromon) 1 471; β-Methyl-chromon 2 1998.

Blumstein, J., u. Kostanecki, St. v., Dioxy-2.3'-flavon 2 1478.

Bode, Ad., s. Willstätter, R.

Boehm, C., s. Pauly, H.

Boehm, R., s. Muthmann, W.

Boes, J., s. Stoermer, R.

Boettger, W., Bestimm. d. Mangans als Pyrophosphat 1 1019.

du Bois, H., u. Liebknecht, O., Mol. Susceptibilität d. Salze seltener Erden 1 975.

Borsche, W., Benzol-azo-salicylaldehyd 1 1325; Constitut. d. Metapurpursäure 2 2718; Zusammensetz. d. isopurpursauren Salze 3 2995.

Braekel, Frhr. v., Umwandl. von untersalpetriger Säure in Hydrazin 2 2115.

Brady, Fr., s. Bamberger, E.

Braren, W., u. Buchner, Ed., *ps*-Phenylessigsäure 1 684; Synthese einer gesätt. bicycl. Dicarbonsäure (*cis*-Norcarandicarbonsäure-1.2) 3 3453.

Braun, J. v., Einw. von Bromcyan auf tert. Amine 2 1438; Darst. phenylirt Guanidine aus Diphenylcyanamid 2 2724; Darst. aromat. Sulfoharnstoffe (mittels H_2O_2) 2 2726; Einw. von Bromcyan auf tert. Amine 2 2728, 2734; Berichtig. (betr. Methyl- u. Aethyl-Allylanilin) 3 2965.

Braun, J. v., u. Steehele, F., Allylaceton 2 1472.

Bredt, J., u. Hof, H., Chloryl- u. Bromyl-Phtalimid u. deren Umwandl. in Isatosäureanhydrid u. Acetylanthranil 1 21.

Briggs, J. F., s. Cross, C. F.

Brühl, J. W., Antwort an Hrn. Hantzsch (betr. Constitut. von Stickstoff-Sauerstoff-Verbb. u. Werth d. spectrochem. Methoden) 1 122; Wasserstoffhyperoxyd 2 1709.

Brunck, H., Entwickelungsgeschichte d. Indigo-Fabricat., *Sonderheft*, LXXI.

Brunck, O., Quantitat. Bestimm. d. Ozons 2 1832; (Entgegn. an Ladenburg) 3 2999.

Brunner, J., Einw. von Amylnitrit auf Cinchotoxin 3 3221.

Brykner, W., s. Wagner, G.

Buchner, Ed., Zymase aus getödtet. Hefe 3 3307; Bemerkk. zur Arbeit von A. Macfadyen, G. H. Morris u. S. Rowland: »Ueber ausgepresst. Hefezellplasma (Buchner's »Zymase«)« 3 3311; s. a. Albert, R. u. Braren, W.

Buckow, W., s. Pschorr, R.

Bülow, C., Fett-aromat. Azo- u. Disazo-Combinatt. d. *p*-Phenylendiamins 1 187; Basicitätsdiff. d. beid. Aminogruppen substituirt. Diamine. I. *m*-Tolylendiamin 2 2364; Methylphenyl-pyrazoldicarbonsäuren 3 3266.

Bülow, C., u. Schlesinger, A., Darst. von Pyrazolderivv. aus Azocombinatt. d. Diacetbernsteinsäureester 3 3362.

Bullnheimer, F., u. Seitz, E., Kupferoxyd-Alkalitartrate u. Fehling'sche Lsg. II. Mitth. 1 817.

Burkard, E., s. Pechmann, H. v.

Busch, M., u. Bauer, P., Einw. von Hydrazin auf Thioharnstoffe 1 1058.

Busch, M., u. Heinrichs, C., Umwandl. von Tetrazin- in Triazol-Derivv. 1 455.
Busch, M., u. Weiss, B., *asymm.* Dibenzyl-hydrazin 2 2501.

C.

Castendyck, C., s. Friedheim, C
Chain, M., s. Marckwald, W.
Chattaway, F. D., u. Orton, K. J., Halogenirt. Aniline u. Anilid 2 2396.
Chattaway, F. D., Orton, K. J., u. Evans, R. C., Substituirt. Stickstoff-Chloride u. -Bromide, welche sich von *o*-, *m*- u. *p*-Nitracetanilid herleit. 3 3957.
Chlopin, W. G., Organ. Basen d. russ. Erdöls 3 2837.
Ciamician, G., u. Silber, P., Chem. Lichtwirkk. (Einw. d. Lichtes auf alkoh. Lsgg. von Benzophenon u. Acetophenon) 3 2911.
Claisen, L., u. Haase, E., Acetylir. d. Acetessigesters 1 1242; Umlager. von *O*-Acylderivv. d. Acetessigesters in d. isom. *C*-Acylderivv. 3 3778.
Cohn, G., Leukomethylenblau 2 1567.
Cohn, P., *o,o'*-Dichlor-benzidin 3 3551.
Cohn, P., u. Fischer, Arm., Darst. von Diphenylmethanderivv. aus *p*- u. *o*-Aminobenzylanilin, sowie deren Homologen 2 2586.
Cohn, P., u. Tauss, S., Acetessigsäurementhylester 1 731.
Cohn, Rob., s. Rosenheim, A.
Colman, J., s. Gabriel, S.
Commission f. d. Festsetz. d. Atomgewichte, II. Bericht 2 1847.
Conrad, M., Neue Synthese d. α,α-Dimethylglutaconsäure 2 1920; Oxaldialkylacetessigester 3 3432.
Crépieux, P., s. Reverdin, F.
Crivelli, C., u. Kostanecki, St. v., *p*-Methyl-oxy-2-chromon 2 2512.
Cross, C. F., Bevan, E. J., u. Briggs, J. F., Einw. d. Caro'schen Reagens auf Furfurol 3 3132.
Cross, C. F., Bevan, E. J., u. Heiberg, Th., Einw. von H_2O_2 auf ungesättigt. Kohlenwasserstoffe 2 2015.
Curtius, Th., Reduct. von Benzalhydrazin 2 2459; Darst. aromat. Aldehyde aus d. zugehörig. Säuren mittels Hydrazin 2 2559; Einw. von salpetrig. Säure auf Benzylhydrazine 2 2561.
Curtius, Th., u. Lublin, A., Nitrobenzal-hydrazine 2 2460.
Czajkowski, J., Kostanecki, St. v., u. Tambor, J., Synthese d. Trioxy-1.3.4'-flavons (Apigenins) 2 1988.
Czerny, H., Fenchon 2 2287.

D.

Decker, H., Ammoniumverbb. V. Theorie d. sog. Ammoniumalkoholate 2 1715; VI. Formel d. Cotarnins 2 2273; VII. Nitrir. v. Chinolinalkyliumsalzen 2 2275; Leuchten d. *N*-Aethyl-α-chinolons 2 2277.
Degener, P., Nekrolog auf C. Scheibler 3 3839.
Dehnel, E., α'-Phenyl-α-stilbazol u. α'-Phenyl-α-*o*-oxystilbazol 3 3494; Einw. von Brom auf γ-Picolin 3 3498.
Denk, A., s. Kehrmann, F.
Dieckmann, W., Nitrosirungsprodd. cycl. β-Ketoncarbonsäureester (Bisnitroso-β-Ketoncarbonsäureester u. α-Oximino-dicarbonsäuren) 1 579; Verh. d. Phenyl-*i*-cyanats gg. Acetessigester 2 2002; Acetessigester-Condensat. u. ihre Umkehr. 2 2670.
Dieckmann, W., u. Groeneveld, A., Nitrosirungsprodd. u. Constitut. d. dch. Condensat. v. β-Methyladipinsäureester entsteh. Methyl-β-Ketomethylencarbonsäureesters 1 555.
Djierdjian, G., s. Bamberger, E.
Doebner, O., Glauconinsäuren (II. Mittheil.) 1 677; Synthese der Sorbinsäure 2 2149.

Dreyfus, C., s. Fichter, Fr.
Dreyfus, W. E., s. Hilger, A.
Drosbach, G. P., Vorricht. zum Ausglühen grösserer Substanzmengen im Laborat. 1 486; Cerium 3 3506.
Duden, P., Benzolsulfamide prim. Basen u. d. Benutz. d. Hinsberg'schen React. zu Constitutionsbestimm. 1 477; zur Demonstrat. geeignete Erschein. d. chem. Gleichgewichts 1 483.
Duden, P., u. Macintyre, A. E., Vinylamin d. Camphergruppe 1 481.
Dunkelsbühler, J., Hydrinden 3 2855.

E.

Edinger, A., Geschwefelte Abkömmlf. aromat. Amine 3 3769.
Edinger, A., u. Goldberg, P., Jodir. fettaromat. Kohlenwasserstoffe 3 2875; Bromir. fettaromat. Kohlenwasserstoffe 3 2883.
Edinger, A., u. Schumacher, A. Jodirt. Chinolin, *i*-Chinolin u. *o*-Toluchinolin 3 2886.
Eibner, A., u. Peltzer, F., Neue stereom. Schiff'sche Basen 3 3460.
Eibner, A., u. Purucker, G., Ueberf. von Anilverbb. d. *i*-Valeraldehyds in d. entsprech., alkylsubstituirt., A. W. Hofmann'schen Aethylenbasen 3 3658.
Eibner, A., u. Senf, F. A., Anlagerungsreactt. bei Nitrilen 3 3549.
Eichwede, H., s. Thiele, J.
Emmerling, O., Spaltpilzgährungg. 2 2477.
Emmerich, W., s. Wohl, A.
Engels, O., Anlager. von Formaldehyd an α,γ-Lupetidin u. Spalt. d. α,γ-Lupetidins in seine opt. Isomeren 1 1087.
Engler, A., *anti*-Diazonaphtalinsalze u. Naphtylnitrosamin 2 2188.
Engler, A., und Hantzsch, A., Diazoniumhydrate und Diazohydrate 2 2147.
Engler, C., Gesch. d. Bild. d. Erdöls 1 7; Activir. d. Sauerstoffs. IV. Mittheil. 1 1090; V. 1 1097; VI. 1 1109.
Enzenauer, J., s. Fichter, Fr.
Eras, K., s. Kunckell, F.
Erdmann, E. u. H., Neroliöl 2 2061.
Erdmann, H., Neue React. z. Erkenn. u. Bestimm. minimaler Mengen salpetriger Säure 1 210; s. u. Erdmann, E.
Erlenmeyer, E. jun., Einw. von Benzylcyanid auf Zimmtsäureester 2 2006; α-Aminosäuren 2 2036; Einw. von Phenylhydrazin u. Hydroxylamin auf Phenylcyanbrenztraubensäureester 2 2592; part. Verwandl. d. Phenyl-äthylenoxyd-carbonsäure (»Phenoxycrylsäure«) in Phenylbrenztraubensäure 3 3001.
Errera, G., Gemischte Methenylverbb. III. Mittheil. Einw. von Aethoxymethylenacetessigester auf Cyanacetamid 3 2969; Condensat. von Cyanacetamid mit Chloroform 3 2973.
Errera, G., u. Perciabosco, F., Wirk. d. Halogene auf Na-Cyanessigester 3 2976.
Esch, W., u. Murckwald, W., Trimethylenäthylendiamin und Methylpiporazin 1 761.
Estreicher, T., Secund. Butylbenzol 1 436.
Euler, H., Theorie der chem. Katalyse 3 3202.
Evans, R. C., s. Chattaway, F. D.

F.

Feist, F., Ursprung u. gegenseit. Bezieh. d. Strophanthus-Glykoside 2 2063; Strophanthin u. Strophantidin 2 2069; Spaltzucker d. Strophanthins 2 2091; Hydrazone u. Osazone aus *p*-Nitrophenylhydrazin 2 2098.
Feuerstein, W., s. Noelting, E.
Fichter, Fr., u. Dreyfus, C., Verh.

zweibas. β-Oxysäuren beim Kochen mit Natronlauge 2 1452.
Fichter, Fr., Enzenauer, J., u. Gellenberg, E., Methyl-4-phenyl-1-pyrazolon 1 494.
Fichter, F., u. Hirsch, S., γ-Lacton d. *asym.* Dimethyläpfelsäure 3 3270.
Fichter, F., u. Schiess, E., Farbstoffe der Formazylreihe 1 747.
Fischer, Arm., s. Cohn, P.
Fischer, E., Aromat. Derivv. d. Harnsäure 2 1701; Spalt. racem. Aminosäuren in d. opt.-act. Componenten. III. (Leucin, Derivv. d. α-Amino-α-capronsäure) 2 2370; Berichtig. (bez. *p*-Oxydiphenylharnstoff) 2 2790.
Fischer, Em., u. Loeben, W. v., Phenyl-9-purin 2 2278.
Fischer, Em., u. Mouneyrat, A., Spalt. racem. Aminosäuren in d. opt.-act. Componenten. IV. (Phenyl-alanin, α-Amino-buttersäure) 2 2283.
Fischer, Em., u. Ruff, O., Verwandl. d. Gulon-säure in Xylose u. Galactose 2 2142.
Fischer, Em., u. Windaus, A., Bild. d. quatern. Ammoniumverbb. bei d. Homologen d. Anilins 1 345; Bild. quatern. Ammoniumverbb. bei d. gebromt. Homologen d. Anilins 2 1967.
Fischer, O., Aetherificir. von Triphenylcarbinolen dch. Alkohole 3 3356.
Fischer, O., u. Hepp, Ed., Safranine u. Rosinduline 2 1485; Abbau d. Induline d. Aminoazobenzolschmelze 2 1498.
Fittig, R., Isom. Phenylparaconsäuren 1 1234; Bild. von Oxalessigsäure bei d. Oxydat. mit übermangansaurem Kalium in alkal. Lsg. 1 1295; polym. Phenyl-*i*-crotonsäure 3 3519.
Flatow, L., s. Liebermann, C.
Fränkel, K., Dihydro-*i*-indol (*o*-Xylylenimin) 3 2808.
Frese, H., *d*- u. *l* α-Aethylpiperidin 3 3483.
Freund, M., u. Preuss, H., Cotarnin 1 380.
Friedheim, C., u. Castendyck, C., Silicovanadinmolybdate 2 1611.
Fromm, E., Sadebaumöl. II. Mittheil. 1 1191.
Fromm, E., u. Lischke, W., Sabinol u. α-Tanacetogendicarbonsäure, deren Abbau u. Constitut. 1 1192.
Funcke, R., s. Krafft, F.
Funk, R., Na-Salze einig. d. Schwefelsäure analog. Säuren 3 3696; s. a. Mylius, F.
Fussenegger, E., Chinotoxin 3 3227.

G.

Gabriel, S., Pyrimidin aus Barbitursäure 3 3666.
Gabriel, S., u. Colman, J., Constitut. d. Naphtoylbenzoësäure, d. Naphtranthrachinons u. Naphtanthracens 1 446; Notiz. üb. α-Naphtoylbenzoësäure 1 719; Einw. von Na-Alkylaten auf Phtalylglycinester u. dessen Homologe 1 980; Oxy-4-*i*-carbostyril 1 996; Umlager. d. Phtaliminoketone 2 2650.
Gallinek, A., Amino-methyl-naphtimidazol-sulfosäure 2 2315.
Garben, E., s. Besthorn, E.
Gerilowski, D. W., *syn*-Diazotate aus *p*-Bromdiazobenzol-*o*-sulfosäure 2 2317.
Giemsa, G., Verbb. d. Glucuronsäurelactons 3 2996.
Giesel, F., Radioact. Baryum u. Polonium 2 1665; radioact. Stoffe 3 3569.
Goldberg, P., *o*-Xylalphtalid 3 2815; s. a. Edinger, A.
Goldschmidt, H., u. Keppeler, G., Dynam. Untersuch. üb. d. Bild.

d. Azofarbstoffe. IV. Mittheil. 1 S.3.
Goldschmidt, H., u. Oslan, L., Acetessigester. II. Mittheil. (Verseif. deh. schwache Basen) 1 1140.
Goldschmidt, M., s. Wislicenus, W.
Gomberg, M., Darst. d. Triphenylchlormethans 3 3144; Triphenylmethyl, ein Fall von dreiwerthig. Kohlenstoff 3 3150.
Gotsch, F., s. Kunckell, F.
Gourevitz, S., s. Graebe, C.
Graebe, C., Constitut. d. Chrysensäure 1 680; techn. Dichlorphtalsäure 2 2019; Esterbild. in d. Phtalsäuregruppe 2 2026; Euxanthinsäure 3 3360.
Graebe, C., u. Gourevitz, S., Dichlor-3.6-phtalsäure 2 2023.
Gray, Th., Synthesen mit Acetonylaceton 1 1220.
Groeneveld, A., s. Dieckmann, W.
Groneberg, M., Benzylidenderivv. d. Triaminodiphenylamins 1 215.
Gronover, A., s. Partheil, A.
Grossmann, S., u. Kostanecki, St. v., Oxy-4'-flavon 2 2515.
Gulewitsch, W., Einw. von Ammoniumcyanid auf Aceton 2 1900.
Gulewitsch, W., u. Amiradžibi, S., Carnosin, eine neue organ. Base d. Fleischextractes 2 1902.
Guthier, A., Thio-*N*-methyl-Pyridon u. Chinolon 3 3358.

H.

Haase, E., s. Claisen, L.
Häussermann, C., Tert. aromat. Amine (Einw. von N_2O_3 auf —) III. Mittheil. 1 939.
Häussermann, C., u. Sigel, A., Ueberchlorsäure (als Reag. auf Alkaloïde) 3 3598.
Hahn, M., Chem. Vorgänge im zellfreien Gewebssaft von Arum maculatum 3 3555.
Hantzsch, A., Jodstickstoff N_3J 1 522; Salze u. Basen aus Triphenylmethanfarbstoffen 1 752; *syn*-Diazotate 2 2158; *syn*-Diazocyanide u. Diazoniumcyanide 2 2161; Natur d. Diazohaloïde 2 2179; Untersuch. üb. d. Spalt. d. Diazoniumsalze 2 2517; Gesch. d. *i*-Nitrokörper 2 2542; Nomenclatur d. Diazoverbb. 2 2556; Formel d. Cotarnius (Entgegn. an H. Decker) 3 3685; s. a. Engler, A.
Hantzsch, A., u. Blagden, J. W., React. von Diazoniumsalzen mit Cuproverbb. 2 2544.
Hantzsch, A., u. Kalb, M., Cotarnincyanid als *pa*-Salz 2 2201.
Hantzsch, A., u. Lehmann, M., Bis-azoxyessigsäure. Bis-azoxymethan u. Hydraziessigsäure 3 3668.
Hantzsch, A., u. Oswald, G., Umwandl. von Farbbasen in Pseudoammonium-Hydrate, -Cyanide u. -Sulfonsäuren 1 278.
Hantzsch, A., u. Silberrad, O., Polymerisationsprodd. aus Diazoessigester 1 58.
Hantzsch, A., u. Smythe, J. S., Umlager. von Bromdiazoniumchloriden in Chlordiazoniumbromide 1 505.
Hardin, D., Bildungsreactt. d. Safranine 1 1212.
Harpe, B. v., u. Kostanecki, St. v., Dioxy-3.3'-flavon 1 322.
Harries, C., Citronelladiacetal 1 857; Oxydat. von Oximen ungesättigt. Verbb. 2 1999.
Harries, C., u. Klamt, E., Einw. von Rhodanessigsäure auf Phenylhydrazin 1 1152.
Harries, C., u. Weiss, M., Darst. d. Hydantoïns 3 3418.
Hasenclever, R., Erinnerungg. an Fr. Mohr 3 3827.
Hauser, O., s. a. Vanino, L.
Hauser, O., u. Vanino, L., Doppelsalze d. Wismuthchlorids mit organ. Basen 2 2271.

Heiberg, Th., s. Cross, C. F.
Heinrichs, C., s. Busch, M.
Heizmann, G., s. Krafft, F.
Helfsing, G., Chrysean. II. Mittheil. 2 1774.
Hemmelmayr, F. v., Ononin 3 3538.
Henrich, F., Nitrosoorcin 2 1433; negat. Natur ungesättigt. Atomgruppen 2 1435.
Henry, L., Bild. von Aminoalkoholen (aus Nitro- u. Nitril-Alkoholen) 3 3163.
Henze, M., Condensat. von Benzylcyanid mit Fumarsäureester 1 968.
Hepp, Ed., s. Fischer, O.
Herzog, J., s. Manchot, W.
Hesse, A., Aether. Jasminblüthenöl. IV. Mittheil. (Untersuch. d. »Jasmin pure« von Pillet; zum Vork. von Anthranilsäuremethylester u. Indol im Jasminblüthenöl) 2 1563.
Hilger, A., u. Dreyfus, W. E., Traganth 1 1178.
Hill, A., s. Bamberger, E.
Hill, H. B., Diphenyl-2.6-nitro-4 phenol u. Phenyl-2-nitro-4-phenol 1 1241.
Hinsberg, O., Diagnose d. prim. u. secund. Amine (mittels β-Anthrachinonsulfosäurechlorid) 3 3526.
Hirsch, H., Malonester-artige Derivv. d. halogenirt. β-Naphtochinone 2 2412.
Hirsch, R., Nitrosalicylsulfosäure 3 3238.
Hirsch, Sylv., s. Fichter, Fr.
Höring, P., s. Liebermann, C.
Hof, H., s. Bredt, J.
Hofer, H., Elektrosynthese von Diketonen u. Ketonen 1 650.
Hofmann, K. A., Mercarbid $C_2H_2O_4Hg_3$ 1 1328; s. a. Prandtl, W., u. Sand, J.
Hofmann, K. A., u. Sand, J., Verh. von Mercurisalzen gg. Olefine 1 1340; Verbb. von Aethylen u. Allylalkohol mit Mercurisalzen 2 2692.
Hofmann, K. A., u. Strauss, Ed., Radioact. Blei u. radioact. seltene Erden 3 3126.
Hofmeister, F., Nekrolog auf W. Kühne 3 3875.
Holde, D., u. Marcusson, J., Quantitat. Reactt. z. Unterscheid. d. Petroleum- u. Braunkohlentheer-Peche von d. pechartig. Rückständen d. Fettdestillat. 3 3171.
Holtzmann, A. F., Gesch. d. i-Nitrokörper 3 2913.
Holtz, J. A., Ansprache bei d. Eröffnungsfeier d. Hofmannhauses, *Sonderheft*, XXIX.
Howells, V. A., s. Wiltgerodt, C.
Hugershoff, A., u. König, W. Chr., Isom. Acetylthioharnstoffe d. Naphtalinreihe 3 3029; Verh. d. isom. Acetylthioharnstoffe gg. Natronlauge 3 3033.

I.

Iglauer, Fr., s. Willstätter, R.
Itzig, H., s. Rosenheim, A.

J.

Jablonski, S., s. Wiltgerodt, P.
Jacobson, P., u. Loeb, A., Pentabrombenzol 1 702.
Jacoby, R., s. Meyer, R. J.
Jaeckel, B., s. Pschorr, R.
Jannasch, P., u. Biedermann, K., Fäll. u. Trenn. d. Kupfers in natronalkal. Flüssigk. deb. Hydrazin-Sulfat u. -Chlorid 1 631.
Jaubert, G. F., Darst. d. Nap talsäure 1 649.
Johannsen, W., Nekrolog auf J. Kjeldahl 3 3881.
Jolles, Ad., Quantitat. React. bei Ureïden u. Purinderivv. (Bild. von Harnstoff) 1 1246, 2 2119; Oxydat. d. Hippursäure zu Harnstoff 3 2834.
Jowett, H. A. D., Constitut. d. Pilocarpins 3 2892.
Junghahn, A., Sulfosäuren d. Acetxylide 1 1364.
Junghahn, A., u. Neumann, M., Amino-azobenzoltrisulfosäure 1 1366.

K.

Kaçer, F., s. Scholl, R.
Kalb, M., s. Hantzsch, A.
Kasanetzky, P., s. Petrenko-Kritschenko, P.
Kauffmann, H., Ringsystem d. Benzols. I. (Leuchten d. Dämpfe aromat. Verbb. unt. d. Einfl. von Tesla-Schwingg.; X-Zustand d. Benzolkerns) 2 1725; Isomeriezahlen beim Naphtalin 2 2131.
Kedesdy, E., s. Biltz, H.
Kegel, E., s. Möhlau, R.
Kehrmann, F., Platzwechsel d. o-chinoid. Doppelbindungg. in d. Azoniumkörpern u. dessen Ursachen. II. Mitth. 1 395; Zusammenhang zwisch. Constitut. d. Hydrochinone u. deren Tendenz zur Chinonbild. 3 3066.
Kehrmann, F., u. Barche, G., Synthesen von Oxazin- u. Azinderivv. mittels Acetaminonaphtalinsäure 3 3067.
Kehrmann, F., u. Denk, A., Acetamino-5-naphtochinon-1.2 u. d. daraus erhalt. i-Rosinduline 3 3295.
Kehrmann, F., u. Kramer, O., Darst. u. Umwandll. d. i-Phenosafranins 3 3074.
Kehrmann, F., u. Schaposchnikoff, W., Farbstoffe d. Thioningruppe 3 3291.
Kehrmann, F., u. Silberstein, M., 13. Isom. d. Rosindulins (Salze d. Amino-8-phenylnaphtophenazoniums) 3 3300.
Kehrmann, F., u. Steiner, G., 12. Isom. d. Rosindulins (Salze d. Amino-8-phenyl-i-naphtophenazoniums) 3 3276; Constitut. d. i-Rosindulins No. 9 (Amino-7-phenylnaphtophenazoniumchlorid) 3 3280; Constitut. d. Naphtopikrinsäure vom Schmp. 145° 3 3285.
Kehrmann, F., u. Stoffel, M., Nitro- u. Amino-Flavinduline 1 399.
Kehrmann, F., u. Valencien, Ch., Verh. d. Nitro-2-phenylnaphtophenazoniums u. d. entsprech. Aminokörpers gg. d. substituir. Wirk. d. Aminobasen 1 405.
Kehrmann, F., u. Wolff, H., Acetamino-7-naphtochinon-1.2 2 1538; 10. u. 11. Isomeres d. Rosindulins (Salze d. Amino-6-phenyl-i-naphtophenazoniums u. Amino-9-phenylnaphtophenazoniums) 2 1543.
Keppeler, G., s. Goldschmidt, H.
Keppich, P., s. Leppmann, Ed.
Kerschbaum, M., Aldehyd. Bestandtheile d. Verbenaöles u. Verbenon 1 885; Berichtig. (bez. Citral) 1 1420; s. a. Tiemann, F.
Klamt, E., s. Harries, C.
Klason, P., Aether. Oel d. Holzes d. Tanne (Pinus abies L.) 2 2343.
Klemm, W., s. Marckwald, W.
Knorr, L., Darst. d. Acetonylacetons 1 1219.
Knorr, L., u. Rabe, P., Zwischenprodd. bei d. Synthese von Pyrrolen aus 1.4-Diketonen 3 3801.
Knorre, G. v., Bestimm. d. Cers 2 1924.
Knorre, G. v., u. Arndt, K., Oxydat. d. Hydroxylamins 1 30.
Koenig, W. Chr., s. Hugershoff, A.
Koenigs, W., Tetrahydro-α-chinolylpropionsäure 1 218.
Koettnitz, C., s. Vorländer, D.
Koetz, A., Xylylensulfhydrate 1 729; Beweglichk. d. Wasserstoffatome in d. Di-, Tri- u. Tetra-Sulfonen 1 1120.
Kohlhammer, E., s. Pinner, A.
Kohn, L., s. Bleier, O.
Komppa, G., Condensat. von Ketonen mit Cyanessigsäureester 3 3530.
Koritzky, R., s. Knackell, F.
Kostanecki, St. v., Oxime einig. Flavanone 2 1483; s. a. Bloch, M., Blumstein, J., Crivelli, C., Czajkowski J., Grossmann, S. u. Harpe, B. v.

Kostanecki, St. v., Rózycki, A., u. Tambor, J., Synthese d. Luteolins 3 3410.

Kostanecki, St. v., u. Schmidt, Th., Trioxy-2,3',4'-flavon 1 326.

Kostanecki, St. v., u. Seifart, A., Dioxy-2,2'-flavon 2 2509.

Kostanecki, St. v., u. Tambor, J., Aufbau d. Flavons aus seinen Spaltungsprodd. 1 330.

Kraemer, G., u. Spilker, A., Inden- u. Cumaron-Harz 2 2257; Zersetz. viscöser Körper (Schmieröle) d. d. Destillat. unt. Druck 2 2265.

Krafft, F., u. Funcke, R., Einw. d. Wassers auf Heptylaminseifen 3 3210.

Krafft, F., u. Heizmann, G., Derivv. d. Tetradecylacetylens 3 3586.

Krafft, F., u. Rosiny, W., Reindarst. d. hochmol. Säureanhydride $(C_nH_{2n-1}O)_2O$ 3 3576.

Krafft, F., u. Seidis, R., Umwandl. d. Undecylensäure in ϑ-Undecylensäure u. in Brassylsäure 3 3571.

Krafft, F., u. Tritschler, F., Derivv. hochmol. ungesättigt. Carbonsäuren 3 3580.

Krafft, F., u. Wilke, W., Isolir. von Sulfosäuren d. Vacuumdestillat. 3 3207.

Kramer, O., s. Kehrmann, F.

Krannich, C., Benzophenon-*o*-sulfosäure u. Homologe 3 3185.

Krügel, C., s. Ladenburg, A.

Krüger, M., Methylir. d. Methyl-1-xanthins 3 3665.

Kühling, O., Massanalyt. Bestimm. d. phosphorig. Säure 3 2914.

Kühn, B., React. d. Phosgens (mit *N*-Acetaminobenzylpiperidinen) 3 2900.

Küster, W., Constitut. d. Hämatinsäuren 3 3021.

Kunckell, Fr., Darst. aromat. Aminoketone 2 2641; halogenisirt. aromat. Aminoketone 2 2644.

Kunckell, Fr., u. Erus, K., Methoxychlorstyrole 3 3264.

Kunckell, Fr., u. Gotsch, F., α,β-Dichlorstyrole u. Acetylene 2 2644.

Kunckell, Fr., u. Koritzky, B., α,β-Dichlorstyrole u. Acetylene 3 3261.

Kutscher, Fr., Antipepton 3 3457.

Kym, O., Benzazole und deren Farbstoffderivv. 3 2847.

L.

Labhardt, H., s. Rupe, H.

Lachman, A., Diäthylhydroxylamin 1 1022; Bewad's Triäthylaminoxyd 1 1030; fünfwerthig. Stickstoffatom 1 1035.

Ladenburg, A., Ozon. IV. Mittheil. (Bestimm. mittels KJ; Mol.-Gew. vgl. O. Brunck) 2 2232.

Ladenburg, A., u. Krügel, C., Mess. tiefer Tempp. II. Mittheil. 1 637.

Ladenburg, A., u. Scholtze, K., α,α'-Methylpyridincarbonsäure 1 1081.

Landau, J., Tri-dioxybenzoylenbenzol 2 2440; gemischte Ester d. Cochenillesäure 2 2442; Diketohydrindenabkömmll. d. Cochenillesäure 2 2446.

Landolt, H., Ostwald, W., u. Seubert, K., II. Bericht d. Commiss. f. d. Festsetz. d. Atomgewichte 2 1847.

Lanser, Th., u. Wiedermann, F., Malonesterartige Verbb. aus halogenirt. Indonen 2 2418.

Lawrow, D., Ausscheid. d. Antipyrins aus d. Thierkörper 3 2344.

Le Bel, J. A., Asymm. Stickstoff 1 1003.

Lehmann, M., s. Hantzsch, A.

Lemme, G., s. Tiemann, F.

Lengyel, B. v., Radioact. Baryum 1 1237.

Lessing, R., s. Willstätter, R.

Levinstein, H., s. Bamberger, E.
Lewin, J., s. Pinner, A.
Lewkowitzsch, J., Theorie d. Verseifungsprocesses 1 89.
Ley, H., Chemie d. Quecksilbers. II. (Hg-Derivv. von Ketonsäuren) 1 1010; Constitut. d. Uranylsalze 2 2658.
Liebermann, C., Malonesterartige Derivv. d. Dibrom-2.3-naphtochinons-1.4 1 566; Nachruf auf C. F. Rammelsberg 1 1; auf J. Kjeldahl 2 2255.
Liebermann, C., u. Flatow, L., Einw. von Jod auf Natrium-α,γ-diketohydrinden-β-carbonsäureester 2 2433.
Liebermann, C., Häring, P., u. Wiedermann, F., Abkömmll. d. Carminsäure 1 149.
Liebermann, C., u. Ritter, C. N., Bromirungsprodd. d. Chinizarins 2 1658; Siede- u. Sublimations-Punkte einig. Allosäuren 2 2400.
Liebknecht, O., s. du Bois, H.
Liebknecht, O., u. Wills, A. P., Mol. Susceptibilität paramagnet. Salze d. Eisen-Gruppe 1 443.
Lieck, H., s. Pauly, H.
Lieck, G., Antwort auf d. Bemerkk. d. Hrn. Muthmann zu meinen krystallograph. Abhandll. 2 2284.
Lipp, A., Neue Bildungsweise d. α-Aethylpiperidins 3 3513.
Lippmann, Ed., u. Keppich, P., Ketone d. Anthracens 3 3086.
Lippmann, Edm. O. v., Inversion d. Rohrzuckers 3 3560.
Lischke, W., s. Fromm, E.
Loeb, A., s. Jacobson, P.
Loeb, W., Elektrolyt. Darst. d. Benzidins 2 2329.
Loeben, W. v., s. Fischer, Em.
Lublin, A., s. Curtius, Th.

M.

Macfadyen, A., Morris, G. H., u. Rowland, S., Ausgepresst. Hefezellplasma (Buchner's »Zymase«) 2 2764.
Macintyre, A. E., s. Duden, P.
Mahla, F., u. Tiemann, F., Zersetzungsprodd. d. Campherimins 2 1929.
Majewski, K. v., s. Kupe, H.
Mamlock, L., u. Wolffenstein, R., Einw. von H_2O_2 auf Fettamine 1 159.
Manchot, W., u. Herzog, J., Verh. d. Cobaltocyankaliums u. d. Chromoverbb. gg. Sauerstoffgas 2 1742.
Manthey, W., Condensat. d. α-Bromallozimmtsäure 3 3081.
Marckwald, E., s. Meyer, R. J.
Marckwald, W., Dimethylenimin 1 764; Farbe d. Pikrinsäure u. ihrer Lsgg. 1 1128; Alkylir. d. Indens 2 1504; s. a. Esch, W.
Marckwald, W., u. Chain, M., α-Lepidyl- u. γ-Cuinaldyl-Hydrazin 2 1895.
Marckwald, W., Klemm, W., u. Trabert, H., Untersuchch. in d. Pyridinreihe. II. (Pyridyl- u. Lutidyl-Mercaptan) 2 1556.
Marckwald, W., u. Mc Kenzie, A., Spalt. racem Verbb. in d. act. Componenten 1 208.
Marckwald, W., u. Meyer, Erw., Chinolinjodmethylat 2 1884; α-Chinolylhydrazin u. Derivv. 2 1885.
Marcusson, J., s. Holde, D.
Markownikoff, W., Quatern. Paraffine. II. Mittheil. (Trimethyl-propyl-methan) 2 1905; Oxydat. d. cycl. Verbb. u. α-Methyl-adipinsäure 2 1908.
Mc Kee, R. H., s. Stieglitz, J.
Mc Kenzie, A., s. Marckwald, W.
Meigen, W., u. Normann, W., Einw. von unterchlorigsauren Salzen auf prim. aromat. Amine 2 2711.
Meisenheimer, J., Nitro-anthracen 3 3547; s. a. Thiele, J.
Menne, E., ps-Harnstoffe 1 657.
Meusel, W., s. Vorländer, D.
Meyer, Erw., s. Marckwald, W.

Meyer, Ferd. C., s. Behrend, R.
Meyer, Jac., u. Rohmer, M., Einw. von Formaldehyd auf *o*-Nitranilin I 250.
Meyer, Rich., Gefärbte Schwefelverbb. d. Diphenyl- u. Triphenyl-Methanreihe. I. (Theoret.) 2 2570.
Meyer, Rich., u. Szanecki, J., Gefärbte Schwefelverbb. d. Diphenyl- u. Triphenyl-Methanreihe. II. (Dithio-2,3-fluoran, Dithiofluoresceinchlorid etc.) 2 2577.
Meyer, R. J., u. Jacoby, R., Doppelnitrate d. vierwerthig. Cers u. Thoriums 2 2135.
Meyer, R. J., u. Marckwald, E., Trenn. d. Ceriterden aus Monazitsand 3 3003.
Meyer, Stef., Bemerkk. zu d. Abhandl. d. HHrn. H. du Bois u. O. Liebknecht: Mol. Susceptibilität d. Salze seltener Erden 1 320; Additivität d. Atomeigenschaften 2 1918.
Michael, A., Na-Acetessigester-Synthese u. Vierringbild. mittels Na-Aethylat 3 3731.
Michaelis, A., u. Behn, H., Methyl-3-phenyl-1-Chlor-5- u. -Brom-5-Pyrazol 2 2595.
Michaelis, A., u. Bindewald, H., Tiopyrin 3 2873.
Michaelis, A., u. Schwabe, G., Methyl-3-*p*-bromphenyl-1-chlor-5-pyrazol 2 2607.
Michaelis, A., u. Sudendorf, Th., Methyl-3-*p*-tolyl-1-chlor-5-pyrazol u. Antipyrin-*Bz*-carbonsäure 2 2615.
Michael, Fr., Malonesterderiv. d. Dichlor-2,3-naphtochinons-1,4 2 2402.
Miller, W. v., u. Rohde, G., Chinaalkaloïde (Cinchotoxin u. Chinotoxin) 3 3214.
Möhlau, R., u. Kegel, E., Condensat. von Benzhydrolen mit *p*-Oxyazokörpern, ein Beitrag zur Frage d. Constitut. d. *p*-Oxyazoverbb. 3 2858.
Möhlau, R., u. Schaposchnikoff, W., Einw. von Tetramethyldiaminobenzhydrol auf Rosindulin u. i-Rosindulin 1 799.
Möhlau, R., u. Strohbach, E., J. Abel's Dibenzol-azo-*β*-dinaphtolmethan u. Dinitroso-*β*-dinaphtolmethan 1 804.
Mohr, E., Ueberf. von Lutidindicarbonsäureester in Diaminolutidin 1 1114.
Moissan, H., u. Stock, Alfr., Borsiliciumverbb. (SiB_2 u. SiB_3) 2 2125.
Molinari, E., Umwandl. von Pyrocinchonsäureanhydrid in d. fumaroïd. Form d. Pyrocinchonsäure 1 1408.
Moore, F. J., Abspalt. d. Sulfogruppe (aus *p*-Sulfozimmtsäure) deh. reducir. Agentien 2 2014.
Morris, G. Harris, s. Macfadyen, A.
Moschner, J., Hydrinden u. ein neues Oxyhydrinden 1 737.
Moses, N., *p*-Cyan-benzylchlorid 2 2623.
Mouilpied, A. T. de, s. Vorländer, D.
Mouneyrat, A., Verwandl. d. α-Aminosäuren in Phenylhydantoïne 2 2353; s. a. Fischer, Em.
Müller, Helmuth, s. Schultz, M.
Müller, Jens, s. Bamberger, E.
Mumme, E., s. Vorländer, D.
Murrill, P., u. Schlotterbeck, J. O., Alkaloïde aus Bocconia cordata 3 2802.
Muthmann, W., Bemerkk. zu d. krystallograph. Abhandlt. von C. Linck 2 1771.
Muthmann, W., u. Baur, E., Luminescenz-Spectren 2 1748; Untersuch. d. käuff. Thoriumnitrats u. d. Auer'schen Glühkörper 2 2028.
Muthmann, W., u. Böhm, R., Neues Trennungsverf. d. Gadolinit-Erden u. Darst. reiner Yttria (Chromat-Methode) 1 42.

Muthmann, W., u. Schröder, E., Cyanselenverbb. 2 1765.
Muthmann, W., u. Stützel, L., Cerisulfate 2 1763.
Mylius, F., u. Funk, R., Na-Salze d. Chromsäure 3 3686.
Mylius, F., u. Wrochem, J. v., Ca-Chromat 3 3689.

N.

Nabl, A., Einw. von Wasserstoffhyperoxyd auf Thiosulfate 3 3093; Berichtig. hierzu 3 3554.
Naef, E., s. Ullmann, F.
Nastukoff, A., Oxycellulosen u. Mol.-Gew. d. Cellulose 2 2237.
Neander, E. v., s. Willgerodt, P.
Neuberg, C., Harupentose (*racem.* Arabinose) 2 2213; Glucuronsäure 3 3315; s. a. Wohl, A.
Neumann, M., s. Junghahn, A.
Niementowski, St. v., Homologe d. Alizarins, Hystazarins u. Chinizarins 2 1621.
Nietzki, R., u. Petri, W., Constitut. d. *i*-Purpursäure 2 1788.
Noeldechen, F., Derivv. d. Cyclopentadiens 3 3348.
Noelting, E., u. Feuerstein, W., Darst. von arsenfreiem Phosphor 2 2054.
Nörr, W., s. Scholl, R.
Normann, W., s. Meigen, W.
Noyes, W. A., Camphersäure, Synthese d. Trimethyl-2.3.3-*cyclo*-pentanons, eines Campherderiv. 1 54.

O.

Oesterlin, C., s. Wohl, A.
Oltendorff, G., s. Ruff, O.
Orton, K. J. P., s. Chattaway, F. D.
Oslan, L., s. Goldschmidt, H.
Osswald, G., s. Hantzsch, A.
Ostwald, W., s. Landolt, H.

P.

Paal, C., u. Schulze, H., Dibenzoyl-Maleinsäure- u. -Fumarsäure-Ester 3 3784; stereoisom. *symm.*-Dibenzoyläthylene 3 3795.
Partheil, A., u. Gronover, A., Einw. von Triäthylphosphin auf *o*-Xylylendibromid 1 606.
Pauly, H., u. Boehm, C., Einw. von Aminen auf Dibrom-triacetonamin. (II. Mittheil. üb. Pyrrolin- u. Pyrrolidin-Derivv. aus Triacetonamin) 1 919.
Pauly, H., u. Lieck, H., Mesityloxyd 1 500.
Pawlewski, Br., Dichte, Brechungsvermög. u. Gehalt d. Lgg. von Natriumwolframat 1 1223; Darst. von Kanarin 3 3164; Aender. d. Temp. beim Erstarren geschmolz. organ. Körper 3 3727.
Pechmann, H. v., Spalt. d. Benzoylmethylimidchlorids 1 611; Einw. von Diazomethan auf Pikrylacetat 1 627; Dicrotonsäure 3 3523.
Pechmann, H. v., u. Ansel, O., Vinylidenoxanilid u. einige seiner Homologen 1 613; Oxyäthylidenoxanilid 1 1297.
Pechmann, H. v., u. Bauer, W., Benachbart. Dihydrotetrazin (Osotetrazin) 1 644.
Pechmann, H. v., u. Burkard, E., Stereoisom. d. beid. Crotonsäuren u. Methyl-4-pyrazol-carbonsäure-5 3 3590; Pyrazolderivv. aus Diazomethan u. Olefinmonocarbonsäuren 3 3594; Anlager. von Diazomethan an Citraconsäure u. Mesaconsäure 3 3597.
Peltzer, F., s. Eibner, A.
Perciabosco, F., s. Errera, G.
Perrier, G., Rolle d. $AlCl_3$ bei d. Friedel-Crafts'schen React. 1 815; Anthraphenone 1 816.
Peschkes, M., s. Schroeter, G.
Petrenko-Kritschenko, P., Hydroxylaminderivv. d. Tetrahydropyronverbb. II. Mittheil. 1 744.
Petrenko-Kritschenko, P., u. Kasanetzki, P., Ketoxime 1 854.

Petri, W., s. Nietzki, R.
Pfeiffer, P., Nitriladditt. an Trichlor-tripyridin-chrom u. Dirhodanato-diäthylendiamin-chromisalze 2 2686.
Pictet, A., Reduct. d. Nicotyrins zu *inact.* Nicotin 2 2355.
Pictet, A., u. Athanescu, B., Laudanosin 2 2346.
Pictet, A., u. Rotschy, A., *inact.* Nicotin 2 2353.
Pinner, A., Pyridincarbonsäuren I 1225; Verbb. von Bromal mit Formaldehyd 2 1432; Bericht üb. d. Einwirk. d. Hofmann-Hauses. *Sonderheft*, III.
Pinner, A., u. Kohlhammer, E., Pilocarpin 2 1424, 2357.
Pinner, A., u. Lewin, J., α,α'-Methyl-pyridin-carbonsäure I 1230.
Pinnow, J., Acetylir. mit Essigsäureanhydrid in wss. Lsg. I 417.
Posner, Th., Disulfone. IV. Mittheil. Mercaptole u. Sulfone d. Diketone 3 2983; V. Disulfone d. Acetophenons u. Benzophenons 3 3155.
Prandtl, W., u. Hofmann, K. A., Platin-Kohlenstoff-Verbb. 3 2981.
Prause, H., s. Weinland, R. F.
Preuss, H., s. Freund, M.
Pschorr, R., Synthet. Versuche in d. Phenanthrenreihe: Synthese von Pseudothebaol I 176.
Pschorr, R., u. Buckow, W., Synthese von Dimethoxy-2.3-phenanthren 2 1829.
Pschorr, R., u. Jaeckel, B., Synthese von Oxy-1-phenanthren 2 1826.
Pschorr, R., u. Sumuleanu, C., Synthese von Dimethylmorphol u. *i*-Methylmorphol 2 1810.
Pschorr, R., Wolfes, O., u. Buckow, W., Synthet. Versuche in d. Phenanthrenreihe: Synthese von Methoxy-1- u. -3-Phenanthren I 162.
Puxeddu, G., s. Eibner, A.

R.

Rabe, P., Isom. Ammoniakderivv. d. Benzyliden-bisacetessigesters 3 3803; s. a. Knorr, L.
Rabe, P., u. Billmann, A., Zur Kenntniss d. Hantzsch'schen Synthese d. Dihydrocollidindicarbonsäureesters 3 3806.
Ramberg, L., Opt.-act. Formen d. α-Brompropionsäure 3 3354.
Ransom, J. H., *o* Oxyphenylurethan u. *o*-Aminophenyläthylcarbonat I 199.
Reverdin, F., u. Crépieux, P., Chlor-1-naphtylamin-1 I 682; Einfl. d. Stell. verschied. Chromophore im Mol. auf d. Nuance u. d. übrig. Eigg. d. Farbstoffe 2 2497; Chlorir. d. *m*-Acettoluids 2 2503; Nitrir. d. *m*-Chlortoluols 2 2505.
Rey, H., Zahlenstudien in d. Naphtalinreihe 2 1910.
Riiber, C. N., Vacuum-Sublimationsapp. 2 1655; s. a. Liebermann, C.
Ris, C., Schwefelhalt. Verbb. aus *p*-Aminophenol u. Oxyazobenzol I 796.
Rising, A., s. Bamberger, E.
Rogow, M., Einw. von β-Naphtol auf Aldehyde 3 3535.
Rohde, G., s. Miller, W. v.
Rohland, P., Hydrata ionsreact. 3 2831.
Rohmer, M., s. Meyer, Jac.
Rojahn, W., s. Soden, H. v.
Ronus, M., s. Rupe, H.
Rosenheim, A., u. Cohn, Rob., Metalldoppelrhodanide I 1111.
Rosenheim, A., u. Itzig, H., Complexe Salze d. Weinsäure u. Aepfelsäure u. ihr spec. Drehungsvermög. I 707.
Rosenheim, A., u. Schilling, J., Salze d. Thoriums I 977.
Rosiny, W., s. Krafft, F.
Roth, E., *o*-Nitrophenyl-α-picolylalkin u. Derivv., sowie Phenyl-α-picolylalkin 3 3476.
Roth, W. A., Affinitätsconstanten

einig. Säuren mit Kohlenstoffsiebenring 2 2032.
Rotschy, A., s. Pictet, A.
Rowland, S., s. Macfadyen, A.
Rózycki, A., s. Kostanecki, St. v.
Rudolph, P., s. Autenrieth, W.
Rügheimer, L., Diazobenzolnitrat aus Nitrosophenylhydrazin 2 1718; *Py*-Benzyl *i*-chinoline 2 1719.
Rümpler, A., Methode zur Erziel. von Krystallen aus schwer krystallisir. Stoffen 3 3474.
Rüst, E., s. Bamberger, E.
Ruff, O., Jodstickstoff 3 3025; s. a. Fischer, Em.
Ruff, O., u. Ollendorff, G., Abbau von *d*-Galactose u. von Milchzucker (*d*-Lyxos- u. Galactarabinose) 2 1798.
Rupe, H., Cineolsäure 1 1129.
Rupe, H., u. Labhardt, H., Neue Synthese von Phenyl-oxytriazolen 1 233; unsymm. Phenylhydrazinderivv. 1 246.
Rupe, H., u. Majewski, K. v., Notizen [I. Osmophore Gruppen. — II. Darst. von Diazoimiden (Triazoverbb.)] 3 3401.
Rupe, H., u. Ronus, M., Spalt. d. *racem.* Cineolsäure in d. opt.-activen Componentt. 3 3541.

S.

Sachs, F., Condensat. aromat. Nitrosoverbb. mit Methylenderivv. 1 953.
Samelson, S., Azofarbstoffe aus (Dimethyl-)*m*-Toluidin 3 3479.
Sand, J., s. a. Hofmann, K. A.
Sand, J., u. Hofmann, K. A., Einw. von Propylen u. Butylen auf Mercurisalze 1 1353; von Allylalkohol auf Mercurisalze 1 1358.
Sandelin, S. S., Furylbernsteinsäure 1 487; Furfurylbernsteinsäure 1 489; Furoylessigsäure u. Methyl-furyl-keton 1 492.
Saulmann, F., Thiazoline u. Oxazoline (*α*-Naphtyl- u. *α-p*-Bromphenyl- —) 2 2634.
Schaer, Ad., Hygien. Bedeut. d. Nitrite im Trinkwasser 1 1232.
Schall, C., Dampfdichte d. Schwefels 1 484.
Schaposchnikoff, W., s. Kehrmann, F., u. Möhlau, R.
Schiess, E., s. Fichter, F.
Schiff, H., s. Wohl, A.
Schilling, J., s. Rosenheim, A.
Schilling, R. v., s. Vorländer, D.
Schlesinger, A., s. Bülow, C.
Schlösser, P., s. Willgerodt, C.
Schlossberg, J., Racemkörper 1 1082.
Schlossberg, S., γ-Brom-*α*-indon u. Derivv. 2 2425.
Schlotterbeck, J. O., Alkaloïde aus Adlumia cirrhosa 3 2799; s. a. Murrill, P.
Schmidt, Jul., Einw. von Stickstofftrioxyd auf *α*-Naphtochinon — eine neue Bildungsweise von Hydrindenderivv. 1 543; elektrolyt. Oxydat. von Ketoximen — eine neue Bildungsweise aliphat. Nitrosoverbb. 1 871; Umwandl. d. Maleïnsäure in Fumarsäure (deh. N_2O_3) 3 3241; Einw. d. salpetrig. Säure auf *α*- u. *β*-Naphtol 3 3244; Einw. d. salpetrig. Säure auf Chinon 3 3246; Studien in d. Phenanthrenreihe. I. Einw. von salpetrig. Säure auf Phenanthren 3 3251.
Schmidt, O., s. Bamberger, E.
Schmidt, R., s. Tiemann, F.
Schmidt, Th., s. Kostanecki, St. v.
Scholl, R., u. Kaçer, F., Beziehh. d. Knallsäure zur *i*-Cyansäure; Bild. von Phenylurethan aus Phenol u. Knallquecksilber 1 51.
Scholl, R., u. Nörr, W., Einw.: von Chlormonoxyd auf Benzol 1 723; von Broncyan u. $AlCl_3$ auf Benzolkohlenwasserstoffe u. Phenoläther 1 1052; Einw. von Broncyan: auf

Dimethyl- u. Diäthyl-Anilin 2 1550. auf Phenol 2 1555.
Scholtz, M., u. Müller, H., Stereoisom. α-Methyl-α'-phenylpiperidine 3 2842.
Scholtze, K., s. Ladenburg, A.
Schreiber, H., s. Behrend, R.
Schroeder, E., s. Muthmann, W.
Schroeter, G., u. Peschkes, M., Neue Hydroxylaminabkömmll. d. Ameisensäure 2 1975.
Schuermann, M., Diazotirungsprocess u. salpetrige Säure 1 527.
Schulze, Heinr., s. Paul, C.
Schumacher, A., s. Edinger, A.
Schwabe, G., s. Michaelis, A.
Seel, E., Oxydat. d. Aloïns mit K-Persulfat u. d. Caro'schen Säure 3 3212.
Seifart, A., s. Kostanecki, St. v.
Seitz, E., s. Buttenheimer, F.
Seldis, R., s. Krafft, F.
Semmler, F. W., Tanaceton u. seine Derivv. 1 275; Borneol u. i-Borneol 1 774; Pseudo- u. Ortho-Klasse d. Terpene, Terpenalkohole, Terpenketone u. s. w. 2 1455; Carvotanaceton, Tanaceton u. Terpenon, $C_{10}H_{16}O$ (aus Tetrahydrocarvon) 2 2454; Campheufrage 3 3420.
Senf, F. A., s. Eibner, A.
Seubert, K., s. Landolt, H.
Siegfried, M., Antipepton 3 2851; Antipepton u. Amphipepton 3 3564.
Sigel, A., s. Häussermann, C.
Silber, P., s. Ciamician, G.
Silberrad, O., s. Hantzsch, A.
Silberstein, M., s. Kehrmann, F.
Simonis, H., u. Wenzel, G., Tribromcumarin und einige Derivv. dess. 1 421, 2 1961; gebromt. Cumarine u. Derivv. ders. 2 2326.
Smith, R. H., u. Tollens, B., Verbb. d. Fructose (Lävulose) mit d. Haloïdsalzen d. Erdalkalimetalle; Oxydat. d. Fructose 1 1277; Polarisat. u. Reductionskraft d. Sorbose 1 1285.
Smythe, J. S., s. Hantzsch, A.
Soden, H. v., u. Rojahn, W., Auffind. eines aromat. Alkohols im deutsch. Rosenöl 2 1720; Vork. d. β-Phenyläthylalkohols in Rosenölen 3 3063.
Sommer, F., m-Xylylamin u. m-Methylphenyl-äthylamin 1 1073.
Spiegel, L., Bedeut. d. Nitritnachweises im Trinkwasser 1 639; p-Nitrophenol als Indicator 2 2640.
Spitker, A., s. Kraemer, G.
Stechele, F., s. Braun, J. v.
Steiner, G., s. Kehrmann, F.
Stephan, K., s. Walbaum, H.
Stern, M., s. Tafel, J.
Stieglitz, J., u. Mc Kee, R. H., Sauerstoffäther d. Harnstoffe. Methyl-i-harnstoff 1 807. 2 1517.
Stock, A., Constitut. d. Auramins 1 318.
Stock, Alfr., Quantitat. Bestimm. d. Aluminiums 1548; s. a. Moissan, H.
Stoermer, R., u. Bartsch, F., Synthese d. Cumaranons (Ketocumarans) u. seiner Homolog. aus Phenoxyessigsäuren 3 3115.
Stoermer, R., u. Boes, J., Vork. homolog. Cumarone im Theer 3 3013.
Stoffel, M., s. Kehrmann, F.
Stollé, R., Hydrir. d. Succinylobernsteinsäureesters 1 390.
Stollé, R., u. Benrath, A., Metallverbb. d. Dibenzoylhydrazins u. Ueberf. d. Dibenzoylhydrazins in Azodibenzoyl 2 1769.
Stolz, Fr., Sog. i-Pyrazolderivv. 1 262.
Strauss, Ed., Amino-2-propanol-1 u. Amino-2-butanol-3 3 2825; s. a. Hofmann, K. A.
Strömholm, D., Sulfin- u. Thetin-Verbb. 1 825.
Strohbach, E., s. Mühlau, R.
Stützel, L., s. Muthmann, W.
Sudendorf, Th., s. Michaelis, A.

Samuelsson, C., s. Pschorr, R.
Szánecki, J., s. Meyer, Rich.
Szulayski, B., s. Bamberger, E.

T.

Täuber, E., u. Walder, F., Directe Nitrosir. eines prim. aromat. Amins (*m*-Phenylendiamin) 2 2116; Bismarckbraun. III. Mittheil. (Zusammensetz. versch. Proben —) 3 2837.
Tafel, J., Elektrolyt. Reduct. schwer reducirb. Substst. in schwefelsaurer Lsg. 2 2209.
Tafel, J., u. Stern, M., Reduct. von Succinimidenzu Pyrrolidonen 2 2224.
Tafel, J. u. Weinschenk, A., Methyl-3-desoxyxanthin u. Desoxyheteroxanthin 3 3363; elektrolyt. Reduct. d. Methyluracils 3 3378; elektrolyt. Reduct. d. Barbitursäure 3 3383.
Tambor, J., Indogenide d. Pyrazolreihe 1 864; s. a. Czajkowski, J., u. Kostanecki, St. v.
Tanatar, S., Hyperoxyde 1 205.
Tarss, S., s. Cohn, P.
Thiel, W., s. Witt, O. N.
Thiele, H., Leuchten d. Auer-Glühkörper 1 183.
Thiele, J., Ketonreactt. bei d. *cyclo*-Pentadiën 1 666; Condensationsprodd. d. Indens u. Fluorens 1 811; Condensationsprodd. d. Indens 3 3395.
Thiele, J., u. Eichwede, H., Constitut. d. Tribromphenolbroms 1 673.
Thiele, J., u. Meisenheimer, J., Addit. von Blausäure an Chinon 1 675.
Tiemann, F., s. a. Mahla, F.
Tiemann, F., u. Kerschbaum, M., Raumisom. Formen d. Citrals 1 877; Pinolsäure u. deren Umwandlungsprodd. 2 2661.
Tiemann, F., Kerschbaum, M., u. Lemme, G., Aufspalt. d. Campherringes 3 2953.
Tiemann, F., Kerschbaum, M., u. Tigges, H., Campholytsäuren u. Laurondsäure 3 2935.
Tiemann, F., u. Schmidt, R., Verbb. d. *cyclo*-Citral-Reihe 3 3703; Inversion d. Verbb. d. Citral-Reihe 3 3710; *cyclo*-Citral 3 3719; Constitut. d. α-Jonons 3 3726.
Tiemann, F., u. Tigges, H., Methyl-2-hepten-4-on-6- u. Synthese einer aliphat. *i*-Geraniumsäure 1 559; Constitut. d. β-Camphernitrilsäure 3 2960; d. *a-cyclo*-Geraniumsäure 3 3713.
Tigges, H., s. Tiemann, F.
Tollens, B., s. Smith, R. H., u. Widtsoe, J. A.
Trubert, H., s. Marckwald, W.
Trasciatti, D., s. Balbiano, L.
Traube, W., Synthese d. Guanins u. Xanthins 1 1371; synthet. Aufbau d. Harnsäure, d. Xanthins, Theobromins, Theophyllins u. Caffeins aus d. Cyanessigsäure 3 3035.
Traube, W., u. Wedelstädt, E. v., Phenylcyanamid 1 1383.
Tritschler, F., s. Krafft, F.
Tschirner, F., s. Bamberger, E.
Tschugaeff, L., Umwandl. von Carvon in Limonen 1 735; Thujen, ein neues byeycl. Terpen 3 3118.

U.

Uellenberg, E., s. Fichter, Fr.
Uhlfelder, E., s. Vanino, L.
Ullmann, F., u. Naef, E., Synthesen in d. Naphtacridinreihe. I. Methyl-2'-naphtacridin-1.2 1 905; II. Methyl-2'-amino-3'-naphtacridin-1.2 1 912; Amino-naphtacridiniumverbb. 2 2470.
Ullmann, F., u. Wenner, P., Dimethylsulfat als Alkylirungsmittel 2 2476.

V.

Valencien, Ch., s. Kehrmann, F.
Vanino, L., s. a. Hauser, O.

Vanino, L., u. Hauser, O., Einw. von H_2S auf Bleihyperoxyd 1 625.
Vanino, L., u. Uhlfelder, E., Organ. Peroxyde 1 1043.
Vaubel, W., Phenyldiimid 2 1711; fünfwerthig. Stickstoffatom 2 1713.
Villiger, V., s. Baeyer, Ad.
Volhard, J., Festrede zur Eröffnung d. Hofmann-Hauses. *Sonderheft*, XXXV.
Vongerichten, E., *N*-freie Spaltungsprodd. d. Morphins. VI. Constitut. d. Morphenols, Morphols u. Morphins 1 352; Ident. von Dimethylmorphol u. Dimethoxy-3.4-phenanthren 2 1824; Methyl-luteolin als Spaltungsprod. eines neuen Glykosids d. Petersilie 2 2334; Apiin 3 2904.
Vorländer, D., Anlager. von Ketomethanderivv. an ungesätt. Verbb. 3 3185.
Vorländer, D., u. Koettnitz, C., Bild. von Indigo aus Anthranilsäuremalonester 2 2466.
Vorländer, D., u. Meusel, W., Ester d. Acyl-phenylglycin-*o*-carbonsäuren 3 3183.
Vorländer, D., u. Mouilpied, A. T. de, Einw. von Natriumalkoholat auf Anilinoessigsäureester 2 2467.
Vorländer, D., u. Mumme, E., Anildiessig-*o*-carbonsäure 3 3182.
Vorländer, D., u. Schilling, R. v., Structurisom. Estersäuren d. Phenylglycin-*o*-carbonsäure 1 553.
Vorländer, D., u. Weissbrenner, H., Einw. von Ammoniak u. Anilin auf Phenylglycin-*o*-carbonsäure 1 555; Acetylir. d. Phenylglycin-*o*-carbonsäure 1 556.
Voswinckel, H., Derivv. d. Triazans. II. Mittheil. 3 2793.

W.

Wagner, G., u. Brykner, W., Bornylen 2 2121.
Walbaum, H., Zibeth. Jasmin u. Rosen 2 1903; Vork. von β-Phenyläthylalkohol in d. Rosenblüthen 2 2299; Neroliöl 3 2994.
Walbaum, H., u. Stephan, K., Deutsches Rosenöl 2 2302.
Walder, F., s. Täuber, E.
Weber, C. O., Natur d. Kautschuks 1 779.
Wedekind, E., Stereochem. Beobachtungg. üb. d. Verh. von Pikrylchlorid gg. aromat. Amine 1 426.
Wedel, J., Einw. von Hydrazinhydrat auf Lactone 1 766.
Wedelstaedt, E. v., s. Traube, W.
Weil, H., Gefärbt. Rosanilinbase (Entgegn. an v. Georgievicz) 3 3141.
Weiler, M., Aufklär. d. Wurtz-Fittig'schen Synthese. IV. Brommesitylen u. Natrium, Mesitylbromid u. Natrium 1 334; Synthese von Homologen d. Diphenylmethans dch. Oxydat. von Toluol u. seinen Homologen 1 464.
Weinland, R. F., u. Prause, H., Verb. d. Tellursäure mit Jodaten 1 1015.
Weinschenk, A., s. Tafel, J.
Weiss, B., s. Busch, M.
Weiss, M., s. Harries, C.
Weissbrenner, H., s. Vorländer, D.
Wenner, P., s. Ullmann, F.
Wenzel, G., Einw. von Brom u. CS_2 auf Na-Methylenverbb. 2 2041; s. a. Simonis, H.
Wetzel, J., Verbesser. am Geissler'schen Kaliapp. 3 3393.
Widtsoe, J. A., u. Tollens, B., Arabinose, Xylose u. Fucose aus Traganth 1 132; Reactt. d. Methylfurfurols u. d. Methylpentosane 1 143.
Wiedermann, F., s. Lanser, Th. u. Liebermann, C.
Wikander, H., Neue Derivv. d. *o-p-ana*-Trimethylchinolins 1 646.
Willgerodt, C., Darst. von Jodoso- u. Jodo-Verbb. 1 853.

Willgerodt, C. u. Howells, V. A., as.-Jodoso-, -Jodo- u. -Jodinium-Verbb. aus m-Xylol 1 841.
Willgerodt, C. u. Jablonski, S., Chino-p:a-α-phenyl- u. Chino-p:a-α-methyl-Chinolin-γ-carbonsäure 3 2918.
Willgerodt, P., u. Neander, E. v., Chino-α:p-α-phenyl- u. Chino-α:p-α-methyl-Chinolin-γ carbonsäure 3 2928.
Willgerodt, C., u. Schlösser, P., α-Naphtyljodidchlorid, α Jodosonaphtalin, α_1-α_1-Dijod-α_2-α_2-dinaphtyl, α-Naphtylphenyl-jodiniumhydroxyd u. Derivv. dess. 1 692.
Wilke, W., s. Krafft, F.
Wills, A. P., s. Liebknecht, O.
Willstätter, R., React. d. Dimethylpiperidins mit Halogenen 1 365; Synthese d. Hygrinsäure 1 1160; Einw. von Kaliumpermanganat auf Basen 1 1157.
Willstätter, R., u. Bode, A., XIV. Mittheil. üb. Ketone d. Tropingruppe. Alkalisalze von Aminoketonen 1 411.
Willstätter, R., u. Iglauer, F., XIII. Mitth. üb. Ketone d. Tropingruppe. Oxymethylentropinon 1 359; Reduct. von Tropinon zu Tropin u. Tropan 1 1170; Einw. von unterchlorig. Säure auf tert. Amine 2 1636.
Willstätter, R., u. Lessing, R., Benzolsulfamide prim. Basen 1 557.
Windaus, A., s. Fischer, Em.
Winkler, Cl., Darst. von Schwefelwasserstoff-Gas u. -Wasser 1 1010; (Fittica's) vermeintl. Umwandl. d. Phosphors in Arsen 2 1693.
Wislicenus, J., Nekrolog auf E. Frankland 3 3847.
Wislicenus, W., Fluoren- u. Inden-Oxalester 1 771.
Wislicenus, W., u. Goldschmidt, M., Umlager. von Iminoäthern dch. Hitze 2 1467.
Witt, O. N., u. Theel, W., Ceriterden (Bestimm. d. Cers mit Ammoniumpersulfat) 1 1315.
Wohl, A., Triazanderiv. aus Nitrosoformyl-phenyl-hydrazin 2 2759.
Wohl, A., u. Emmerich, W., Halbaldehyd d. Malonsäure 2 2760.
Wohl, A., u. Neuberg, C., Glycerinaldehyd 3 3095.
Wohl, A., u. Oesterlin, C., Benzylhydrazin 2 2736.
Wohl, A., u. Schiff, H., Diazohydrazide u. Bisdiazotetrazone (Octazone) 2 2741.
Wolfes, O., s. Pschorr, R.
Wolff, H., s. Kehrmann, F.
Wolffenstein, R., s. Mamlock, L.
Wrochem, J. v., s. Mylius, F.

BIBLIOTHÈQUE DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
ORSAY

Sachregister.

☞ Die einzelnen organischen Verbindungen von bekannter empirischer Formel s. im Formelregister, S. 3948 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.

Acceptor, Definit. *C. Engler, J. Weissberg* 1 1097.
Acechlorplatin, $C_8H_{10}OCl_2Pt$.
Acenaphten, $C_{12}H_{10}$.
Acetal, $C_6H_{14}O_2$.
Acetaldehyd, C_2H_4O.
Acetaldoxim, s. C_2H_4O, Acetaldehyd. Oxim d. —.
Acetanilid, s. C_6H_7N, Anilin. Acetylverb. d. —.
Acetessigester, s. $C_4H_6O_3$, Acetessigsäure, Aethylester d. —.
Aceton, C_3H_6O.
Acetonyl-Radical, C_3H_5O.
Acetophenon, C_8H_8O.
Acetophenonpinakon, $C_{16}H_{18}O_2$.
Aceto-vanillon, $C_9H_{10}O_3$.
Acetoxim, s. C_3H_6O, Aceton, Oxim d. —.
Acetylchlorid, s. $C_2H_4O_2$, Essigsäure, Chlorid d. —.
Acetylen, C_2H_2.
Acetylgruppe. C_2H_3O (= $CH_3.CO$.). — Einfl. auf d. Verh. d. Dämpfe aromat. Verbb. gg. Tesla-Ströme *H. Kauffmann* 2 1731; Wander. d. —: von Sauerstoff zum Stickstoff *K. Auwers* 2 1923; von Sauerstoff zum Kohlenstoff *L. Claisen, E. Haase* 3 3778.
Acetylirung mit Essigsäureanhydrid in wss. Lsg. *J. Pinnow* 1 417.
Acetylthioharnstoffe, Isom. — d. Naphtalinreihe *A. Hugershoff, W. Chr. König* 3 3029; Verh. gg. Natronlauge *dies.* 3 3033.
Acetyl-Zahl, Verwerth. z. Nachweis d. stufenweisen Versif. von Triglyceriden *J. Lewkowitsch* 1 90.
Acidität, Bezieh. zw. — u. Spaltbark. von Ketonsäureestern *W. Dieckmann* 2 2672.
Acridin, $C_{13}H_9N$.

[1]) Dagegen bedeutet N, dass die folgende Gruppe an Stickstoff gebunden ist; analog weist O auf einen Sauerstoffäther hin.

Aeridon, $C_{13}H_9ON$.
Acrolein, C_3H_4O.
Acrose, $C_6H_{12}O_6$.
Acrylsäure, $C_3H_4O_2$.
Actinium, Vork. d. — in Uran-Salzen *F. Giesel* 3 3569 Anm.
Activirung des Sauerstoffs, vgl. unt. Sauerstoff.
Adenin, $C_5H_5N_5$.
Adipinsäure, $C_6H_{10}O_4$.
Adlumia cirrhosa, Alkaloid aus — *J. O. Schlotterbeck* 3 2799.
Aepfelsäure, $C_4H_6O_5$.
Aethan, C_2H_6.
Aethanolquecksilbersalze, Bild., Eig., Anal., Constitut. *K. A. Hofmann, J. Sand* 1 1343; *E. Büllmann* 2 1647; Unterscheid. von d. Aethyläthermercurisalzen *K. A. Hofmann, J. Sand* 2 2692, 2695.
Aethenquecksilbersalze, Bild., Eig., Anal., Constitut. *K. A. Hofmann, J. Sand* 1 1347.
Aethenyl-Radical, C_2H_3 (= CH_2.CH:).
Aether, $C_4H_{10}O$.
Aethindiphtalid, $C_{18}H_{10}O_4$.
Aethoxy-Gruppe, C_2H_5O.
Aethylätherquecksilbersalze, Bild., Eig., Anal., Constitut. *K. A. Hofmann, J. Sand* 1 1350; Unterscheid. von Aethanolmercuriverbb. *dies.* 2 2692, 2695.
Aethylen, C_2H_4.
Aethylen-*ps*-harnstoff, $C_3H_6ON_2$.
Aethylen-*ps*-thioharnstoff, $C_3H_6N_2S$.
Aethyl-Gruppe, C_2H_5.
Aethyliden-Radical, C_2H_4 (= CH_3.CH:).
Affinitätsconstanten einig. Säuren mit Kohlenstoffsiebenring *W. Roth* 2 2032.
Alanin, $C_3H_7O_2N$.
Alaun, Titrimetr. Bestimm. mittels KJ + KJO_3 u. Thiosulfat *Alfr. Stock* 1 549.
Aldazine, Bild. aus Nitrobenzal-hydrazinen *Th. Curtius, A. Lublin* 2 2461.
Aldehyde, Hyperoxyde d. — *A. Baeyer, V. Villiger* 2 2477; Darst. von aromat. — aus d. zugehörig. Säuren mittels Hydrazin *Th. Curtius* 2 2559; Oxydat. von Alkohol deh. — u. Ketone im Sonnenlicht *G. Ciamician, P. Silber* 3 2911; Einw. auf *β*-Naptol *M. Rogow* 3 3535.
Aldehyde-Gruppe, CHO.
Aldoketazine, Definit., Bild. aus Nitrobenzalhydrazinen *Th. Curtius, A. Lublin* 2 2461.
Alizarin, $C_{14}H_8O_4$.
Alkalimetrie, Verwend. von *p*-Nitrophenol als Indicator *L. Spiegel* 2 2640.
Alkohol, C_2H_6O.
Alkoholate, Einw. von Na- — auf Phtalylglycinester u. dessen Homologe *S. Gabriel, J. Colman* 1 980 Spalt. von *β*-Ketocarbonsäureestern deh. — *W. Dieckmann* 2 2671.
Alkylirung mit Jodalkylen in Ggw. von MgO *E. Fischer, A. Windaus* 2 1968; mit Schwefelsäuredialkylestern *F. Ullmann, E. Naef* 2 2471; *F. Ullmann, P. Wenner* 2 2476; *A. Baeyer, V. Villiger* 3 3388.
Alkyl-5-oxy-3-triazol-1-propionsäuren, Bild., Eig., Anal. *J. R. Bailey, S. F. Acree* 2 1520.
Allantoin, $C_4H_6O_3N_4$.
Allen, C_3H_4.
Allenquecksilbersalze, Bild., Eig., Anal., Constitut. *J. Sand, K. A. Hofmann* 1 1359; Versuche z. Darst., Ident. d. — von Hofmann u. Sand mit Allyloxydmercurisalzen *E. Büllmann* 2 1649; Unterscheid. von Allylalkoholmercuriverbb. *K. A. Hofmann, J. Sand* 2 2695.
Allocampholytische Säure, $C_9H_{14}O_2$.
Allosäuren, Siede- u. Sublimations-Punkte einig. — *C. Liebermann, C. N. Rüber* 2 2403.

Alloxan, $C_4H_2O_4N_2$.
Alloxantin, $C_8H_4O_7N_4$.
Allozimmtsäure, $C_9H_8O_2$.
Allylalkohol-(Allyloxyd-) Quecksilbersalze, Bild., Eig., Anal., Constitut. *J. Sand, K. A. Hofmann* 1 1361; *E. Biilmann* 2 1642; Unterscheid. d. Allenmercuriverbb. von — *K. A. Hofmann, J. Sand* 2 2695.
Allyl-Radical, C_3H_5.
Aloin, Oxydat. mit K-Persulfat u. d. Caro'schen Säure *E. Seel* 3 3212.
Aloinroth. Bild. deh. Oxydat. von Aloin *E. Seel* 3 3213.
Aluminium, Quantitat. Bestimm. mittels KJ + KJO_3 u. Thiosulfatlsg. *Alfr. Stock* 1 548. — -Chlorid, Einw. auf *n*-Propyl- u. *n*-Butylbenzol; Verwend. von Sublimat u. Aluminiumspähnen statt — bei d. Friedel-Crafts'schen React. *T. Estreicher* 1 437; Rolle d. — bei d. Friedel-Crafts'schen React. *G. Perrier* 1 815; Einw. von Bromcyan u. — auf Benzolkohlenwasserstoffe u. Phenoläther *R. Scholl, W. W. Noerr* 1 1052; Darst. aus Al u. Cl *M. Gomberg* 3 3146. — -Doppelrhodanide, Bild., Eig., Anal. *A. Rosenheim, R. Cohn* 1 1113. — -Hydroxyd, Bild., Eig., Anal. d. normalen — — u. d. Verb. 2 Al_2O_3. 5 H_2O *Alfr. Stock* 1 550.
Ameisensäure, CH_2O_2.
Amine, Einw. von H_2O_2 auf Fett- — *L. Mamlock, R. Wolffenstein* 1 159; Einfl. von *o*-Substituenten auf d. Bild. quaternärer Ammoniumverbb. *E. Fischer, A. Windaus* 1 345; stereochem. Beobachtt. üb. d. Verh. von Pikrylchlorid gg. aromat. — *F. Weidekind* 1 426; zur Diagnose d. prim. u. secund. — nach d. Hinsberg-schen React. P. Duden 1 477. 483; R. Willstätter, R. Lessing 1 557; *O. Hinsberg* 3 3526; Geschw. d. Diazotir. aromat. — *M. Schümann* 1 528; Bild. von Leukauraminen aus aromat. — u. *p, p'*-Tetramethyldiaminobenzhydrol *R. Möhlau, W. Schaposchnikoff* 1 799; Einw. auf Dibromtriacetonamin *H. Pauly, C. Böhm* 1 919; Nitrir. tert. aromat. Amine mittels N_2O_3 *C. Häussermann* 1 939; Verh. d. Nitrite sec. u. tert. — in d. Wärme *A. Lachman* 1 1036; Verh. gg. $KMnO_4$ *R. Willstätter* 1 1169; Einfl. d. Constitut. auf d. Ueberführbark. in Safranine *D. Hardin* 1 1213; Einw. von Bromcyan auf tert. — *J. v. Braun* 2 1438, 2728, 2734; Einw. von unterchlorig. Säure auf tert. — *R. Willstätter, F. Iglauer* 2 1636; Leucht. d. Dämpfe aromat. — unt. d. Einfluss der Tesla-Ströme *H. Kauffmann* 2 1730; Alkylir. in Ggw. von MgO, Bromir. in conc. Mineralsäuren *E. Fischer, A. Windaus* 2 1968; Phosphorylir. aromat. — *W. Autenrieth, P. Rudolph,* 2 2099; Sulfophosphorylir. aromat. — *dies.* 2 2112; directe Nitrosir. eines prim. aromat. — (*m*-Phenylendiamin) *E. Täuber, F. Walder* 2 2116; Doppelsalze d. Wismuthchlorids mit organ. — *O. Hauser, L. Vanino* 2 2271; Basicitätsdiff. d. beid. Amino-Gruppen substituirt. Diamine *C. Bülow* 2 2364; Alkylir. mittels Dimethylsulfat *F. Ullmann, P. Wenner* 2 2476; Darst. von Aminoacetophenonen aus d. Acetylverbb. aromat. —, Acylchloriden u. $AlCl_3$ *F. Kunckell* 2 2641, 2644; Einw. von unterchlorig. Säure auf prim. aromat. — *W. Meigen, W. Normann* 2 2711; Bild. bei d. Einw. von Hydrazinen auf Diazoverbb. *A. Wohl, H. Schiff* 2 2746; Isolir. von — aus russ. Erdöl *G. W. Chlopin* 3 2837; Einw. von Glycerin-*a*-chlorhydrin auf tert. — *A. Bienenthal* 3 3500; *i* Diazotir. aromat. — *E. Bamberger, E. Rüst* 3 3511; Einw. von Nitroso-acylaminen auf prim. — *H. Apitzsch* 3

3721; Diagnose d. prim. u. secund. — mittels Benzolsulfosäure- u. Anthrachinon-2-sulfosäure-Chlorid *O. Hinsberg* 3 3526; geschwefelte Abkömml. aromat. — *A. Edinger* 3 3769.

Aminoalkohole, Bild.: aus *i*-Nitrosoketonen *Ed. Strauss* 3 2825; aus Nitro- u. Nitril-Alkoholen *L. Henry* 3 3169.

Amino-Gruppe, NH_2. — Einfl. auf d. Verh. d. Dämpfe aromat. Verbb. gg. Tesla-Ströme *H. Kauffmann* 2 1730; Basicitätsdifferenz d. beiden — sub-tituirt. Diamine *C. Bülow* 2 2564; Einfl. d. Stell. d. — auf d. Nuance von Farbstoffen *F. Reverdin, P. Crépieux* 2 2497.

Aminoguanidine, Bild. aus Thioharnstoffen u. Hydrazinhydrat, Ueberf. in Triazole u. Tetrazole *M. Busch, P. Bauer* 1 1059.

Aminoketone, Alkalisalze von — d. Tropingruppe *R. Willstätter, A. Bode* 1 411; Darst. aromat. — aus Aniden, Acylbromiden u. $AlCl_3$ *F. Kunckell* 2 2641; Halogenderivv. aromat. — *ders.* 2 2644.

Amino-naphtaeridiniumverbindungen, Darst. von — *F. Ullmann, E. Naef* 2 2470.

Amino-naphtalinsäure, $C_{10}H_7O_3N$ (Amino-3-oxy-2-naphtochinon-1.4).

Amino-phenazine, Alkylir. mittels Dimethylsulfat *F. Ullmann, P. Wenner* 2 2477.

Amino-phenole, Verh. d. Dämpfe gg. Tesla-Ströme *H. Kauffmann* 2 1731; Mechanismus d. Umlager. von Acylhydroxylaminen in — *E. Bamberger* 3 3600.

Aminosäuren, Z. Kenntniss d. *α*— Einw. von Ammoniak u. Aminen auf d. Anhydrid d. *α*-Benzoylaminozimmtsäure) *E. Erlenmeyer jun.* 2 2036; Spalt. racem. — in d. opt.-act. Componentt. III. (Leucin; Derivv. d. *α*-Amino-*n*-capronsäure) *E. Fischer* 2 2370; IV. (Phenyl-alanin, *α*-Amino-buttersäure) *E. Fischer, A. Mouneyrat* 2 2383; Verwandl. von *α*— in Hydantoine *A. Mouneyrat* 2 2393.

Aminoxyde, Verh. d. — *A. Lachman* 1 1038; Constitut. d. Salze *R. Willstätter, F. Iglauer* 2 1638 Anm.

Ammoniak, Schmp. d. *Ladenburg, C. Krüger* 1 658; Einw. von Jod auf flüss. — u. Natriumamid; Verbb. von Jodstickstoff mit — *O. Ruff* 3 3026; Einw. auf Diketone (*β*-Diacetbernsteinsäureester) *L. Knorr, P. Rabe* 3 3801; (Benzyliden-bisacetessigester) *P. Rabe* 3 3803; (Aethyliden-bisacetessigester) *P. Rabe, A. Billmann* 3 3806.

Ammoniumalkoholate, Theorie d. sog. — *H. Decker* 2 1715.

ps-Ammoniumbasen s. u. Pseudobasen.

Ammonium-Kalium-Silicovanadinmolybdate, Bild., Eig., Anal. *C. Friedheim, C. Castendyck* 2 1625. — -Persulfat. Oxydat. von Cerosalzen Ceri-Salzen *O. N. Witt, W. Theel* 1 1320; *G. v. Knorre* 2 1924; einig. höh. Fettsäuren dch. Schwefelsäure u. — *A. Albitzky* 3 2909. — -Silicovanadinmolybdate, Bild., Eig., Anal., Verh. gg. KCl *C. Friedheim, C. Castendyck* 2 1619. — -Tellur-Jodat, Bild., Eig., Anal. *R. F. Weinland, H. Prause* 1 1017. — -Vanadin-molybdate, Bild., Eig., Anal. *C. Friedheim, C. Castendyck* 2 1615.

Ammoniumverbindungen. V. Mittheil. üb. —. Theorie d. sog. Ammoniumalkoholate *H. Decker* 2 1715; VI. Formel d. Cotarnins *ders.* 2 2275; VII. Nitrir. von Chinolinalkyliumsalzen *ders.* 2 2275; Bild. quatern. — bei d. gebromt. Homologen d. Anilins *E. Fischer, A. Windaus* 2 1967.

Amphopeptone, Chem. Natur d. —; Bild. d. Säuren $C_{21}H_{34}O_9N_6$ u.

$C_{21}H_{36}O_{10}N_6$: Bezieh. zum Antipepton α u. β: Formel $C_{21}H_{34}O_9N_6$ (?) *M. Siegfried* **3** 3568.
Amylen, C_5H_{10}.
Amyl-Radical, C_5H_{11}.
Analyse, Bestimm. von Hydroxylamin neben Salpetersäure *G. v. Knorre, K. Arndt* **1** 30; Trenn. d. Gadoliniterden u. Darst. reiner Yttria (Chromat-Methode) *W. Muthmann, R. Böhm* **1** 42; quantitat. Bestimm. d. Al *A. Stock* **1** 548; Trenn. von Cu u. As deh. Hydrazin *P. Jannasch, K. Biedermann* **1** 634; Bestimm. d. Cers mittels Ueberschwefelsäure *O. N. Witt, W. Theel* **1** 1315; Trenn. von Si, Mo u. V *C. Friedheim, C. Castendyck* **2** 1616; quantitat. Trenn. von Phosphor u. Arsen *Cl. Winkler* **2** 1694; — d. käufl. Thoriumnitrats u. d. Auer'schen Glühkörper *W. Muthmann, E. Baur* **2** 2028; maassanalyt. Bestimm. d. phosphorig. Säure *O. Kühling* **3** 2874; Trenn. d. Cerit-erden aus Monazitsand *R. J. Meyer, E. Marekwald* **3** 3005; quantitat. Reactn. zur Unterscheid. von Petroleum- u. Braunkohlen-Theerpechen von den pechartig. Rückständ. d. Fettdestillat. *D. Holde, J. Marcusson* **3** 3171.
Anhydrobisdiketohydrinden, $C_{18}H_{10}O_3$.
Anhydro-strophantidinsäurelacton, $C_{27}H_{34}O_5$.
Anilide, Darst. halogenirt. u. nitrirt. Aniline u. — *F. D. Chattaway, K. J. Orton* **2** 2396.
Anilin, C_6H_7N.
Aniline, Darst. halogenirt. u. nitrirt. — u. Anilide *F. D. Chattaway, K. J. Orton* **2** 2396.
Ani-aldehyd, $C_8H_8O_2$.
Anisidin, C_7H_9ON.
Anisol, C_7H_8O.
Anissäure, $C_8H_8O_3$.
Anisyl-Radical, $C_8H_7O_2$ (=$CH_3O.C_6H_4.CO$.)
Anthracen, $C_{14}H_{10}$.
Anthrachinon, $C_{14}H_8O_2$.
Anthranil, C_7H_5ON.
Anthranilsäure, $C_7H_7O_2N$.
Anthranol, $C_{14}H_{10}O$.
Anthron, $C_{14}H_{10}O$.
Antipepton (von Kühne) Darst., Eig., Anal., chem. Natur (Identit. d. Fleischsäure [α-Antipepton] mit —), Mol.-Gew., Trenn. von einer Säure $C_{11}H_{19}O_5N_3$ [β-Antipepton] *M. Siegfried* **3** 2851; chem. Natur d. — *F. Kutscher* **3** 3457; Entgegn. an F. Kutscher *M. Siegfried* **3** 3564.
Antipyrin, $C_{11}H_{12}ON_2$.
Anthraphenon, $C_{21}H_{14}O$.
Antwort an Hrn. Hantzsch (bz. Constitut. v. Stickstoff-Sauerstoff-Verbb., Werth d. spectrochem. Methoden) *J. W. Brühl* **1** 122.
Apparate, Vorricht. zum Ausglühen grösserer Substanzmengen im Laborat. *G. P. Drossbach* **1** 486; — zur Darst. von H_2S-Gas u. H_2S-Wasser *Cl. Winkler* **1** 1040; — z. Messen d. bei d. Titrat. d. H_2O_2 mit $KMnO_4$ entwickelt. Sauerstoffs *A. Bach* **2** 1507; Vacuum-Sublimirapp. *C. N. Rüber* **2** 1655; — zur Beobacht. von Luminescenz-Spectren *W. Muthmann, E. Baur* **2** 1749; elektr. Ofen zur Darst. von Siliciumborverbb. *H. Moissan, A. Stock* **2** 2126; pneumat. Wanne für elektrolyt. Reductt. *J. Tafel* **2** 2219; — zum Filtriren flüss. Luft *O. Ruff* **3** 3027; Verbesser. am Geissler'schen Kali- — *J. Wetzel* **3** 3393.
Apigenin, $C_{15}H_{10}O_5$.
Apiin, $C_{27}H_{30}O_{15}$.
Aposafranin, $C_{18}H_{15}ON_3$.
Aposafranon, $C_{18}H_{12}ON_2$.
Arabinose, $C_5H_{10}O_5$.
Arabinsäure, Krystallisat. d. — *A. Rümpler* **3** 3475.
Arabit, $C_5H_{12}O_5$.
Arsen, Trenn. vom Kupfer deh. Hydrazin *P. Jannasch, K. Biedermann*

1 634; Widerleg. von Fittica's angebl. Umwandl. d. Phosphors in —, quantitat. Trenn. von Phosphor *Cl. Winkler* 2 1693; Darst. von —freiem Phosphor, gg. d. Fittica'sche Umwandl. d. Phosphors in — *E. Noelting, W. Feuerstein* 2 2684.

Arum maculatum, Chem. Vorgänge im zellfreien Gewebssaft von — — *M. Hahn* 3 3555.

Arylhydroxylamine, Oxydat. wss. — - Lsgg. dch. d. Luftsauerstoff, Bild. von H_2O_2 in wss. — - Lsgg., Sauerstoff-activirende Wirk. d. — *E. Bamberger* 1 113, 1419; *E. Bamberger, B. Szolayski* 3 3193; Verh. gg. Alkalien *E. Bamberger, F. Brady* 1 271; Einw.: von Formaldehyd *E. Bamberger* 1 941; von Diazomethan *E. Bamberger, F. Tschirner* 1 955; Mechanismus d. Umlager. in Aminophenole *E. Bamberger* 3 3600.

Asparagin, s. $C_4H_8O_4N$, Asparaginsäure, Monoamid d. —.

Asparaginsäure, $C_4H_7O_4N$.

Aspidospermin, $C_{22}H_{30}O_2N_2$.

Atomeigenschaften, Additivität d. —. (Bezieh. d. Magnetisirungszahlen u. d. Atomwärme zu d. Atomvol.) *St. Meyer* 2 1918.

Atomgewichte, II. Bericht d. Commiss. f. d. Festsetz. d. — *H. Landolt, W. Ostwald, K. Seubert* 2 1847.

Atomgruppen, Negative Natur ungesättigt. — *E. Heurich* 2 1435.

Atomvolumen, Bezieh. d. Magnetisirungszahlen u. d. Atomwärme zum — *St. Meyer* 2 1918.

Atomwärme, Bezieh. zum Atomvol. *St. Meyer* 2 1919.

Auer-Glühkörper, Theoret. üb. d. Leuchten d. —, Verh. im Welsbach-Bogen *H. Thiele* 1 183; Untersuch. d. käufl. Thoriumnitrats u. d. — — *W. Muthmann, E. Baur* 2 2028.

Auramin, s. $C_{17}H_{21}N_3$, *p,p'*-Tetramethyldiamino-benzophenonimin, Chlorhydrat d. —.

Ausglühen, Verricht. zum — grösserer Substanzmengen im Laborat. *G. P. Drossbach* 1 486.

Autoxydation, d. Arylhydroxylamine *E. Bamberger* 1 113, 1419; vergl. *E. Bamberger, F. Brady* 1 271; d. Terpentinöls (Pinens), Amylens u. Hexylens *C. Engler* 1 1090; Vorgänge bei d. — *C. Engler, J. Weissberg* 1 1097; Demonstrat. d. Bild. von H_2O_2 u. and. Hyperoxyden als Prodd. direct. Oxydat. *C. Engler* 1 1109; — d. Benzaldehyds an d. Luft *A. Baeyer, V. Villiger* 2 1563; d. Cobalto-cyankaliums u. d. Chromverbb. *W. Manchot, J. Herzog* 2 1742; Oxydat. d. *p*-Oxydibrombenzaldehydphenylhydrazons mit Luftsauerstoff *H. Bilte* 2 2296; d. *N*-Benzyl-hydroxylamins *E. Bamberger, B. Szolayski* 3 3193; vgl. a. unt. Luft u. Sauerstoff.

Auxochrome, Einfl. auf d. Verh. d. Dämpfe aromat. Verbb. gg. Tesla-Ströme *H. Kauffmann* 2 1737.

Azelaïnsäure, $C_9H_{16}O_4$.

Azdithin, $C_3H_5NS_2$.

Aziminobenzol, $C_6H_5N_3$.

Azine, Bild. bei d. Einw. von unterchlorig. Säure auf prim. aromat. Amine *W. Meigen, W. Normann* 2 2711; Darst. von Oxazinen u. — mittels Acetaminonaphtalinsäure *F. Kehrmann, G. Barche* 3 3067.

Azobenzol, $C_{12}H_{10}N_2$.

Azofarbstoffe, Dynam. Untersuch. üb. d. Bild. d. — (IV. Mittheil., Bild. von Oxyazokörpern) *H. Goldschmidt, G. Keppeler* 1 893; — aus (Dimethyl)-*m*-Toluidin *S. Samelson* 3 3479.

Azogruppe, Einfl. d. Stell. d. — auf d. Nuance von Farbstoffen *F. Reverdin, P. Crépieux* 2 2497.

Azokörper, Fettaromat. — u. Disazocombinatt. d. *p*-Phenylendiamins *C. Bülow* 1 187; Bild. bei d.

Sandmeyer'schen React. *A. Hantzsch, J. H. Blagden* 2 2546, 2555; Bezeichn. d. aromat. Diazoverbb. als — *A. Hantzsch* 2 2557; Bild. deb. Einw. unterchlorig. Säure auf prim. aromat. Amine *W. Meigen, W. Normann* 2 2712.

Azomethingruppe, CHN(.N:CH.).

Azomethinverbindungen, Darst.: Eig.: Anal.: Spalt. *F. Sachs* 1 959.

Azoniumfarbstoffe. Pseudobasen aus — *A. Hantzsch, G. Osswald* 1 289.

Azoniumverbindungen. Platzwechsel d. orthochinoïd. Doppelbindungen in d. — u. dessen Ursachen, Widerleg. d. Formeln von Green *F. Kehrmann* 1 395; Bezieh. zw. Constitut. u. Verh. d. Dämpfe gg. Tesla-Ströme *H. Kauffmann* 2 1739; vgl. auch *F. Kehrmann* 3 3066.

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, $C_{12}H_{10}ON_2$.

Azthiotetrid, C_4H_3NS.

B.

Bacillariaceen (Diatomeen), Geg. d. Theorie d. Bild. d. Erdöls aus — *C. Engler* 1 7.

Bacillus laetis aërogenes, Einw. auf Milchzucker, Glucose, Mannit u. Galactose *O. Emmerling* 2 2477.

Bakunin, Zers. deh. Destillat. unt. Druck, Anal. *G. Krämer, A. Spilker* 2 2268.

Barbitursäure, $C_4H_4O_3N_2$.

Baryum, Darst. von radioact. —; aus gewöhnl. — *B. v. Lengyel* 1 1237; aus käufl. Uranuitrat *F. Giesel* 2 1667; aus Cleveït *K. A. Hofmann, E. Strauss* 3 3130. — -Hyperoxyd, Bild. aus $Ba(OH)_2$ u. unechten-Hyperoxyden od. Na-Hypochlorit *S. Tanatar* 1 207. — -Nitrat, Leitfähigk. *H. Ley* 2 2659.

ps-Basen s. u. Pseudobasen.

Bassorin, $C_{11}H_{20}O_{10}$.

Behensäure, $C_{22}H_{44}O_2$.

Benzaldazin, $C_{14}H_{12}N_2$.

Benzaldehyd, C_7H_6O.

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. —.

Benzazole, Darst. einig. —, Vergleich d. Farbstoffe aus —-Derivv. mit β-Naphtoldisulfosäure u. α-Naphtol *O. Kym* 3 2847.

Benzenyl-Rest, C_7H_5 (= $C_6H_5.C$:).

Benzhydrol, $C_{13}H_{12}O$.

Benzhydroxamsäure, $C_7H_7O_2N$.

Benzidin, $C_{12}H_{12}N_2$.

Benzil, $C_{14}H_{10}O_2$.

Benzimidazol, $C_7H_6N_2$.

Benzin, Verh. gg. eine Mischung von $KMnO_4$, Caro'scher Säure u. Schwefelsäure *A. Baeyer, V. Villiger* 2 2196.

Benzochinol, $C_6H_6O_2$.

Benzochinon, $C_6H_4O_2$.

Benzoësäure, $C_7H_6O_2$.

Benzoïn, $C_{14}H_{12}O_2$.

Benzol, C_6H_6.

Benzol-Ring, Dennst. d. X-Zustandes d. — *H. Kauffmann* 2 1727.

Benzolsulfamide, Salzbild. d. — prim. Basen in Alkali von versch. Concentrat. *P. Düden* 1 477, 483; *R. Willstätter, R. Lessing* 1 557; Umwandl. anormaler — in normale, Verwend. von Anthrachinon-β-sulfochlorid an Stelle von Benzolsulfochlorid *O. Hinsberg* 3 3526.

Benzonitril, C_7H_5N.

Benzophenon, $C_{13}H_{10}O$.

Benzoxazol, C_7H_5ON.

Benzpinakon, $C_{26}H_{22}O_2$.

Benzyl-Gruppe, C_7H_7 (= $C_6H_5.CH_2$.).

Benzyliden-Rest, C_7H_6 (= C_6H_5

CH_2).— Einfl. auf d. Verh. d. Dämpfe aromat. Verbb. gg. Tesla-Ströme *H. Kauffmann* **2** 1732.
Berricht, Zweiter — d. Commiss. f. d. Festsetz. d. Atomgew. *H. Landolt, W. Ostwald, K. Seubert* **2** 1847.
Bernsteinsäure, $C_4H_6O_4$.
Biazolon, $C_2H_2O_2N_2$.
Bienenwachs, Druckdestillat aus — *C. Engler* **1** 11 Anm.
Biguanid, $C_2H_7N_5$.
Bicyclane, Definit. *A. Baeyer* **3** 3771.
Bisdiazotetrazene (Octazone), Bild., Eig., Anal., Constitut. *A. Wohl, H. Schiff* **2** 2741.
Bismarckbraun, vgl. $C_{18}H_{18}N_4$, Benzol-disazo-*m*-phenylendiamin.
Bisphenanthran, $C_{28}H_{20}$.
Bitumen, Bild. aus Plankton. Umwandl. in Erdöl *C. Engler* **1** 14.
Blausäure, CHN.
Blei: Radioact. — u. radioact. seltene Erden, Darst. aus Uranpecherz, Uranglimmer. Bröggerit, Cleveït u. Samarskit, Eig. *K. A. Hofmann, E. Strauss* **3** 3126; vgl dageg. *F. Giesel* **3** 3569. — -Acetat, Verwend. b. elektrolyt. Reduct. *J. Tafel* **2** 2214. — -Hyperoxyd, Einw. von H_2S *L. Vanino, O. Hauser* **1** 625.
Bocconia (Macleya) cordata, Alkaloide aus — *P. Murrill, J. Schlotterbeck* **2** 2802.
Bor, Verbb. mit Silicium *H. Moissan, A. Stock* **2** 2125.
Borax, Titrat mit Verwend. von *p*-Nitrophenol als Indicator *L. Spiegel* **2** 2641.
Borneol, $C_{10}H_{18}O$.
Bornylen, $C_{10}H_{16}$.
Brasil-Gummi, Vork. von Pentosanen u. Methylpentosanen im — *J. A. Widtsoe, B. Tollens* **1** 148.
Brassidinsäure, $C_{22}H_{42}O_2$.
Brassylsäure, $C_{13}H_{24}O_4$.
Brenzcatechin, $C_6H_6O_2$.
Brenzschleimsäure, $C_5H_4O_3$.
Brenztraubensäure, $C_3H_4O_3$.
Brenzweinsäure, $C_5H_8O_4$.
Brillantgrün, $C_{27}H_{34}ON_2$.
Bröggerit, Darst. von radioact. Blei u. radioact. seltenen Erden aus — *K. A. Hofmann, E. Strauss* **3** 3128.
Brom, Einfl. auf d. Verh. d. Dämpfe aromat. Verbb. gg. Tesla-Ströme *H. Kauffmann* **2** 1733.
Bromalhydrat, $C_2H_3O_2Br_3$.
Bromanil, $C_6O_2Br_4$.
α-Bromcarmin, $C_{10}H_4O_3Br_4$.
β-Bromcarmin, $C_{11}H_5O_4Br_3$.
Brom-diazoniumchloride, Umlager. in Chlordiazoniumbromide *A. Hantzsch, J. S. Smythe* **1** 505.
α-Bromfettsäureester, Verkett. mit d. Na-Salzen: von Phenolen *C. A. Bischoff* **1** 924, 931; d. drei Kresole *ders.* **1** 1249; d. Xylenole *ders.* **1** 1261; d. Carvacrols, Thymols u. *ps*-Cumenols *ders.* **1** 1269; d. α- u. β-Naphtols *ders.* **1** 1386; d. Guajacols *ders.* **1** 1392; d. drei Oxybenzoësäureäthylester *ders.* **1** 1398; d. drei Nitrophenole *ders.* **2** 1591; von gechlort. u. gebromt. Phenolen; Uebersicht d. quantitat. Umsetz. von Na-Verbb. einwerthig. Phenole mit — *ders.* **2** 1603; Verkett.: mit Brenzcatechin *ders.* **2** 1668; mit Resorcin u. Orcin *ders.* **2** 1676; mit Hydrochinon *ders.* **2** 1686.
Bromirung aromat. Amine in conc. Mineralsäuren *E. Fischer, A. Windaus* **2** 1971; — fett-aromat. Kohlenwasserstoffe *A. Edinger, P. Goldberg* **3** 2883.
Bromschwefel, Verwend. zur Bromir. fettaromat. Kohlenwasserstoffe *A. Edinger, P. Goldberg* **3** 2883.
Bromwasserstoff, Säp., Schmp. *A. Ladenburg, C. Krügel* **1** 638.
Brucin, $C_{23}H_{26}O_4N_2$.
Buchenholz, Vork. von Pentosanen u. Methylpentosanen (?) im — *J. A. Widtsoe, B. Tollens* **1** 148.
Buchweizen, Vork. von Pentosanen

u. Methylpentosanen (?) im — *J. A. Widtsoe, B. Tollens* I 148.

Butallyl-Gruppe, C_4H_7 (= CH_2: $CH.CH_2.CH_2$—).

Butan, C_4H_{10}.

Butanolquecksilbersalze, Bild. Eig., Anal., Constitut. *K. A. Hofmann, J. Sand* I 1350.

Buttersäure, $C_4H_8O_2$.

Butyl-Gruppe, C_4H_9.

Butyro-phenon, $C_{10}H_{12}O$.

Butyryl-Gruppe, C_4H_7O (= C_3H_7.CO).

Buzylen, N_4H_4 (= NH:N.NH.NH_2). = Gg. d. Verwend. d. Bezeichn. — *A. Wohl, H. Schiff* 2 2742.

C.

Caffein, $C_8H_{10}O_2N_4$.

Calcium-Chromate, Bild., Eig., Löslichk. *F. Mylius, J. v. Wrochem* 3 3689. — -Oxyd. Hydratation d. — *P. Rohland* 3 3332; Verwend. als wasserentzieh. Mittel beim Umkrystallisir. aus verd. Alkohol *A. Rümpler* 3 3474.

Calluna vulgaris, Vork. von Pentosanen in — *J. A. Widtsoe, B. Tollens* I 148.

Camphan, $C_{10}H_{18}$.

Camphansäure, $C_{10}H_{14}O_3$.

Campheu, $C_{10}H_{16}$.

Campher, $C_{10}H_{16}O$.

Campherimin, $C_{10}H_{17}N$.

Campheronsäure, $C_9H_{14}O_6$.

Camphersäure, $C_{10}H_{16}O_4$.

Campholacton, $C_9H_{14}O_2$.

Campholensäure, $C_{10}H_{16}O_2$.

i-Campholsäure, $C_{10}H_{18}O_2$.

Campholytolacton, $C_9H_{14}O_2$.

i-Campholytonsäure, $C_9H_{12}O_3$.

Campholytsäure (Campholytische Säure), $C_9H_{16}O_2$.

Camphotetische Säure, $C_8H_{14}O_2$.

Camphylamin, $C_{10}H_{19}N$.

Caprolacton, $C_6H_{10}O_2$.

Capronsäure, $C_6H_{12}O_2$.

Carbamino-Gruppe, CH_2ON (= NH_2.CO).

Carbaminsäure, CH_3O_2N.

Carbanilid, $C_{13}H_{12}ON_2$.

Carbazinsäure, $CH_4O_2N_2$.

Carbazol, $C_{12}H_9N$.

Carbinamin, CH_5N.

Carbindigo, $C_{18}H_{10}O_2N_2$.

Carbinol, CH_4O.

Carbonyl-Gruppe, CO.

Carbostyril, C_9H_7ON.

Carboxanthranilsäure, $C_8H_7O_4N$.

Carboxyl-Gruppe, COOH. — Einfl. auf d. Verh. d. Dämpfe aromat. Verbb. gg. Tesla-Ströme *H. Kauffmann* 2 1731; Wander. d. — bei d. Umlager. von α- in β-Campholytsäure *F. Tiemann, M. Kerschbaum, H. Tigges* 2 2941.

Carminsäure, $C_{22}H_{22}O_{13}$.

Carnaubawachs, Theoret. üb. d. Bleichen d. — *C. Engler, J. Weissberg* I 1101.

Carnosin, $C_9H_{14}O_3N_4$.

Caro'sche Säure [H_2SO_5], Chem. Natur d. —, Darst. aus H_2O_2, Einw. auf Ketone *A. Baeyer, V. Villiger* 1 124; Oxydat. von Jod zu Jodo-Arylen mittels d. — *E. Bamberger, A. H.* 1 533; Einw. auf Ketone, chem. Natur d. — *A. Baeyer, V. Villiger* 1 858; Bild. höherer Wasserstoffhyperoxyde aus — *A. Bach* 2 1513; Vergl. mit H_2O_2 u. Benzoylwasserstoffhyperoxyd *A. Baeyer, V. Villiger* 2 1572; Einw. auf Benz- u. Acet-Aldoxim *E. Bamberger* 2 1781; Verh. gg. Ag-Nitrat, Katalysatoren u. Cu-Salze, Entw. von Ozon aus —, Entsteh. bei d. Einw. von conc. Schwefelsäure auf K-Percarbonat *E. Bamberger* 2 1959; Bezeichn. als Sulfomonopersäure, Einw. auf Chloral, Acetaldehyd, Benzaldehyd *A. Baeyer, V. Villiger* 2 2480; Einw. von $KMnO_4$ *dies.* 2 2488; Verwend. einer Misch. von $KMnO_4$ — u. verd. Schwefelsäure als Oxydationsmittel *dies.* 2

2496; Oxydat. einig. höherer, ungesättigt. Fettsäuren deh. d. — *A. Albitzky* 3 2909; Einw. auf $KMnO_4$ u. Mangansulfat; Titrat. d. Hypermangansäureanhydrids mit — *A. Bach* 3 3113; Einw. auf Furfurol u. Lignocellulosen *C. F. Cross, E. J. Bevan, J. F. Briggs* 3 3132; Oxydat. d. Aloins mit K-Persulfat u. d. — *E. Seel* 3 3212.

Carpinsäure, $C_{10}H_{16}O_4N_2$.

Carragheen-Moos, Vork. von Pentosanen im — *J. A. Widtsoe, B. Tollens* 1 148.

Carvacrol, $C_{10}H_{14}O$.

Carvacrol, $C_{10}H_{16}O$.

Carvomenthon, $C_{10}H_{18}O$.

Carvon (Carvol), $C_{10}H_{14}O$.

Carvotanaceton, $C_{10}H_{16}O$.

Carvylamin, $C_{10}H_{17}N$.

Cellulose, Bild., Eig. d. — aus Traganth *J. A. Widtsoe, B. Tollens* 1 113; Oxydat. mit Chlorkalk u. Permanganat, Mol.-Gew. *A. Nastukoff* 2 2237.

Cer, Bestimm. mittels Hyperschwefelsäure *O. N. Witt, W. Theel* 1 1320; vgl. auch *R. J. Meyer, E. Marckwald* 3 3007; Bestimm. d. — (Red. d. t. von Ceri-Salzen mit H_2O_2; Oxydat. von Cero-Salzen mit NH_4-Persulfat, Salpetersäure + Bleihyperoxyd u. auf elektrolyt. Wege) *G. v. Knorre* 2 1924; Reindarst. aus Monazitsand, Trenn. *R. J. Meyer, E. Marckwald* 3 3006; Darst. reiner — -Salze; Einheitlichk. d. — *G. P. Drossbach* 3 3506. — -Dioxyd, Eig., Präf. *R. J. Meyer, E. Marckwald* 3 3008 Anm.; vgl. auch *G. P. Drossbach* 3 3507. — Doppelnitrate d. vierwerthig. — u. Thoriums *R. J. Meyer, R. Jacoby* 2 2135. — -Nitrat, Darst. aus d. käufl. Oxalat *R. J. Meyer, E. Marckwald* 3 3001. — -Oxalat, Anal. d. käufl. — *dies.* 3 3003. — -Sulfat, Bild., Eig., Anal. d. Salze $Ce(SO_4)_2 + 4H_2O$ u. $Ce_2(SO_4)_3.2Ce(SO_4)_2 + 20H_2O$ *W. Muthmann, L. Stützel* 2 1763. — -Thor-Mischungen, Leuchten im Wehnelt-Bogen *H. Thiele* 1 185.

Cerit-Erden, Trennbark. mittels K-Dichromat *W. Muthmann, R. Böhm* 1 49; Beiträge z. Kenntn. d. — *O. N. Witt, W. Theel* 1 1315; Trenn. d. — aus Monazitsand *R. J. Meyer, E. Marckwald* 3 3003.

Chalkon, $C_{15}H_{12}O$.

Charakteristik, Definit. d. — bicycl. Kohlenwasserstoffe *A. Baeyer* 3 3771.

Cholerythrin, $C_{21}H_{17}O_4N$.

Chinaalkaloide, Beiträge z. Kenntn. d. — *W. v. Miller, G. Rohde* 3 3214.

Chinacetophenon, $C_8H_8O_3$.

Chinaldin, $C_{10}H_9N$.

Chinanthren, $C_{18}H_{10}N_2S_2$.

Chinicin, $C_{20}H_{24}O_2N_2$.

Chinin, $C_{20}H_{24}O_2N_2$.

Chinizarin, $C_{14}H_8O_4$.

Chinochinolin, $C_{12}H_8N_2$.

Chinole, Definit., Bild., Constitut., Umlager. in Hydrochinone *E. Bamberger* 3 3607.

Chinolin, C_9H_7N.

i-Chinolinderivate, Bild. deh. Einw. von Na-Alkoholaten auf Phtalylglycinester u. dessen Homologe *S. Gabriel, J. Colman* 1 980.

Chinolon, C_9H_7ON.

Chinon, $C_6H_4O_2$.

Chinone, Malonesterartige Derivv. d. —; vgl. u. Methylenverbb.; Beziehn. zw. d. Bild. von — u. d. Leucht. d. Dämpfe aromat. Verbb. unt. d. Einfl. von Tesla-Strömen *H. Kauffmann* 2 1727; Zusammenhang zw. d. Constitut. d. Hydrochinone u. deren Tendenz z. —-Bild. *F. Kehrmann* 3 3066.

Chinonphenylhydrazone, Const. d. — u. *p*-Oxyazokörper *K. Auwers, G. Mann* 1 1306; *R. Moehlau, E. Kegel* 3 2858.

Chinotoxin, $C_{20}H_{24}O_2N_2$.
Chinoxalin, $C_8H_6N_2$.
Chlor. Einfl. auf d. Verh. d. Dämpfe aromat. Verbb. gg. Tesla-Ströme *H. Kauffmann* 2 1733; Einfl. d. Stell. d. — auf d. Nuance von Farbstoffen *F. Reverdin, P. Crépieux* 2 2497.
Chloral, C_2HOCl_3.
Chlor-diazoniumbromide, Bild. aus Bromdiazoniumchloriden *A. Hantzsch, J. S. Smythe* 1 505.
Chlorhydrin, $C_3H_7O_2Cl$.
Chlormonoxyd, Einw. auf Benzol *R. Schall, W. Nörr* 1 733.
Chloroform, $CHCl_3$.
Chlor-toluidine, Einfl. d. Stell. d. Chlors auf d. Nuance d. Farbstoffe aus diazotirt. — u. Naphtolsulfosäure-4 *F. Reverdin, P. Crépieux* 2 2499.
Chlorwasserstoff, Sdp., Schmp. *A. Ladenburg, C. Krügel* 1 638.
Chrom, Mol. Susceptibilität paramagnet. —-Salze *O. Liebknecht, A. P. Wills* 1 445. — -Doppelrhodanide, Bild., Eig., Anal. *A. Rosenheim, R. Cohn* 1 1114.
Chromon, $C_9H_6O_2$.
Chromon-Derivate, β-Methyloxy-3-chromon *M. Bloch, St. v. Kostanecki* 1 471; β-Methyl-chromon *dies.* 2 1938; 3-Methyl-oxy-2-chromon *C. Crivelli, St. v. Kostanecki* 2 2512.
Chromonol, $C_9H_6O_3$.
Chromophore. Einfl. auf d. Verh. d. Dämpfe aromat. Verbb. gg. Tesla-Ströme *H. Kauffmann* 2 1737; Einfl. d. Stell. versch. — auf d. Nuance d. Farbstoffe *F. Reverdin, P. Crépieux* 2 2497.
Chromo-Verbindungen, Verb. gg. Sauerstoffgas *W. Manchot, J. Herzog* 2 1745.
Chromsäure, Einw. auf Hydroxylamin *G. v. Knorre, K. Arndt* 1 37; Verwend. zur Trenn. d. Gadolinit- (u. Monazit-)Erden, sowie für d. Darst. reiner Yttria *W. Muthmann, R. Böhm* 1 42; Na-Salze d. —; Eig.; Löslichk.; Nichtexistenz d. Hydrates H_2CrO_4 *F. Mylius, R. Funk* 3 3686; Ca-Chromat *F. Mylius, J. v. Wrochem* 3 3689.
Chrysean, $C_4H_5N_3S_2$.
Chrysen, $C_{18}H_{12}$.
Chrysensäure, $C_{17}H_{12}O_2$.
Chrysoketon, $C_{17}H_{10}O$.
Cinchonicin, $C_{19}H_{23}ON_2$.
Cinchonin, $C_{19}H_{22}ON_2$.
Cinchotoxin, $C_{19}H_{22}ON_2$.
Citronensäure, $C_6H_8O_7$.
Cineolsäure, $C_{10}H_{16}O_5$.
Cinnamenyl-Gruppe, C_9H_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 (= $C_6H_5.CH:CH.CH$:).
Citraconsäure, $C_5H_6O_4$.
Citral, $C_{10}H_{16}O$.
Citronellal, $C_{10}H_{18}O$.
Citronellol, $C_{10}H_{20}O$.
Citronensäure, $C_6H_8O_7$.
Cleveit. Radioact. Blei, Baryum u. seltene Erden aus — *K. A. Hofmann, E. Strauss* 3 3130.
Cochenillesäure, $C_{10}H_8O_7$.
Collidin, $C_8H_{11}N$.
Commission f. d. Festsetz. d. Atomgew., II. Bericht d. — *H. Landolt, W. Ostwald, K. Seubert* 2 1817.
Coniin, $C_8H_{17}N$.
Cotarnin, $C_{12}H_{15}O_3N$.
Cotton-Oel, Verseif. mittels Kalk u. kaust. Soda, Acetyl-, Hehner-

[1]) **Anm.** In der Literatur 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«).

u. Verseifungs-Zahlen d. partiell verseift. Prod. *J. Lewkowitsch* 1 95.
Crotonaldehyd, C_4H_6O.
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, $C_9H_6O_2$.
Cumaron, C_8H_6O.
Cumaronharze, Bild., Eig., Anal., Destillat., Mol.-Gew. *G. Krämer, A. Spilker* 2 2257; vgl. auch *R. Noerdlinger, J. Roos* 3 3013.
Cumarsäure, $C_9H_8O_3$.
Cumenol, $C_9H_{12}O$.
Cumidin, $C_9H_{13}N$.
Cuminalkohol, $C_{10}H_{14}O$.
Cuminol, $C_{10}H_{12}O$.
Cuminsäure, $C_{10}H_{12}O_2$.
Cumohydrochinon, $C_9H_{12}O_2$.
Cumol, C_9H_{12}.
Cumyl-Rest, C_9H_{11}.
Cyan-Gruppe, CN. — Wander. d. — bei d. Ueberf. von α-Campheroitril- säure in Dimethyl-2.6-hepten-5-nitril- *F. Tiemann, M. Kerschbaum, G. Lemme*, 3 2954.
Cyansäure, CHON.
Cyantriselenid, $C_3N_3Se_3$.
cyclo-Citral-Reihe, Verbb. d. —; Existenz ders. in 2 isom. Formen; Constitut. *F. Tiemann, R. Schmidt*, 3 3703; Inversion d. Verbb. d. — — *lies.* 3 3710.
cyclo-Pentadien, C_5H_6.
Cymol, $C_{10}H_{14}$.

D.

Dämpfe, Leucht. von — aromat. Verbb. unt. d. Einfl. d. Tesla-Ströme *H. Kauffmann* 2 1725.
Desoxybenzoin, $C_{14}H_{12}O$.
Desoxyheteroxanthin, $C_6H_8ON_4$.
Desoxyxanthin, $C_5H_6ON_4$.
Destillation, Zers. viscöser Körper (Schmieröle) dch. — unter Druck *G. Krämer, A. Spilker* 2 2263.
Diacipiperazin, $C_4H_6O_2N_2$.
Diäthylendisulfidthetin, $C_6H_{10}O_2S_2$.
Diamine, Basicitätsdiff. d. beid. Amino-Gruppen substituirt. —. *C. Billow*, 2 2364; vgl. auch u. Amine.
Diatomeen s. Bacillariaceen.
Diazobenzolimid vgl. unt. $C_6H_3N_3$, Triazobenzol.
Diazoaminokörper, Einfl. d. Bild. von — auf. d. Geschw. d. Diazotir. aromat. Amine *M. Schümann* 1 530.
Diazobromide, Allgem. Eigg. *A. Hantzsch* 2 2183.
Diazochloride, Allgem. Eigg. *A. Hantzsch* 2 2183.
Diazocyanide, Existenz von *syn*- u. *anti*- —, sowie von Diazoniumcyaniden.; Umwandl. in einand.; Auffass. d. *syn*- — als Pseudosalze; Ionisationsisomerie d. *syn*- — *A. Hantzsch* 2 2161; allgem. Eigg. d. — *ders.* 2 2188; Verh. gg. Cuprohaloide *A. Hantzsch, J. W. Blagden* 2 2515; Bezeichn. als Benzol-azocyanide *A. Hantzsch* 2 2557.
Diazohaloide, Natur d. —; Bezieh. zwischen Farbe u. Eigg. d. —; Darst. von Diazojodiden; Einfl. d. Halogene am Diazostickstoff u. d. Substituenten im Benzolkern auf d. Eigg. d. — *A. Hantzsch* 2 2179.
Diazohydrate, Verh. von *n*- — u. *i*- — gg. Salzsäure; elektr. Leitfähigk.; Constitut. *A. Engler, A. Hantzsch* 2 2147, 2156.
Diazohydrazide, Bild., Eig., Anal., Constitut., Ueberf. in Bisdiazotetrazone (Octazone) *A. Wohl, H. Schiff* 2 2741.
Diazoimine, Bild. beid. Einw. von Hydrazinen auf Diazoverbb. *A. Wohl, H. Schiff* 2 2746.
Diazoimino-Gruppe $=N{<}^{N}_{N}$.

Diazoimino-Verbindungen s. Triazoverbb.
Diazojodide, Darst., Eig., Anal. *A. Hantzsch* 2 2181.
syn-Diazokörper, Rolle d. — bei d. typ. Spaltt. d. Diazoniumsalze *A. Hantzsch* 2 2517.
Diazomethan, CH_2N_2.
Diazoniumhydrate, Elektr. Leitfähigk., Constitut. *A. Engler, A. Hantzsch* 2 2147.
Diazoniumnitrate, Bild. beim Diazotir. in stark schwefelsauren Lsgg. *P. Jacobson, A. Lüb* 1 702 Anm.
Diazoniumsalze, Existenz farbiger — u. Diazoniumionen *A. Hantzsch* 2 2180; Spaltungsreactt., Additionsfähigk. d. 3-werth. Stickstoffs in d. —; Zersetzungsgeschw. in verd. wss. Lsg., durch wenig Wasser u. deh. Essigs. *A. Hantzsch* 2 2517; React. mit Cuproverbb., Darst. aromat. Nitroverbb. aus — *A. Hantzsch, J. H. Blagden* 2 2544, 2553.
Diazorhodanide, Allgem. Eigg. *A. Hantzsch* 2 2184.
Diazosulfanilsäure, $C_6H_6O_4N_2S$.
Diazosulfonate, Bild. von Diazoniumsulfaten aus *syn*— *A. Hantzsch* 2 2168.
Diazotate, Bezeichn. als Benzol-azotate *A. Hantzsch* 2 2558.
syn Diazotate, Bild. aus Diazoniumsalzen *A. Hantzsch* 2 2158.
i-Diazotirung von Arylaminen *E. Bamberger, E. Rüst* 3 3511.
Diazotirungsprocess, Z. Kenntniss d. — d. salpetrig. Säure; elektr. Mess. d. Geschw. d. — *M. Schümann* 1 527.
Diazoverbindungen, Nomenclatur d. — *A. Hantzsch* 2 2556; Einw. von Hydrazin *A. Wohl, H. Schiff* 2 2742; Darst. von Triazoverbb. aus — mittels Hydroxylamin, bezw. dessen Sulfosäuren *H. Rupe, K. v. Majewski* 3 3408.
Didym., Abscheid. aus Monazitsand. Ueberf. d. K-Doppelsulfats in Nitrat, Trenn. von Lanthan *R. J. Meyer, E. Marckwald* 3 3009.
Diglyceride, Bild. bei d. Verseif. d. Triglyceride *J. Lewkowitsch* 1 89.
Dihydroterpene, Bild. viscöser Körper (Schmieröle) aus — *G. Krämer, A. Spilker* 2 2270.
Diketohydrinden, $C_9H_8O_2$.
Diketone, Elektrosynthese von — u. Ketonen *H. Hofer* 1 650; Mercaptole u. Sulfone d. — *Th. Posner* 3 2983; Verh. gg. Ammoniak u. Amine *L. Knorr, P. Rabe* 3 3801; *P. Rabe* 3 3803; *P. Rabe, A. Billmann* 3 3806.
Dimercuriessigsäure, $C_2H_2O_3Hg_2$.
Dinaphtoaposafranon, $C_{16}H_{16}ON_2$.
Dipenten, $C_{10}H_{16}$.
Diphenacyl, $C_{16}H_{14}O_2$.
Diphenylin, $C_{12}H_{12}N_2$.
Diphenylmethanderivate, Darst. gefärbt. — u. Triphenylmethanderivate *R. Meyer* 2 2570; *R. Meyer, J. Szanecki* 2 2577; Darst. aus *o*- u. *p*-Aminobenzylanilin, sowie dessen Homologen *P. Cohn, A. Fischer* 2 2586.
Disazokörper, Fettaromat. Azo- u. — — aus *p*-Phenylendiamin *C. Bülow* 1 187.
Dissertationen, s. Katalog d. Bibliothek 3 4174.
Dissociationswärme d. Wassers u. d. Violursäure *R. Abegg* 1 893; Berichtig. hierzu *ders.* 1 626.
Disulfone, Beweglichk. d. H-Atome in d. —, Tri- u. Tetra-Sulfonen (Alkylir., Verh. gg. N_2O_3, Diazoverbb., Aldehyde) *A. Kötz* 1 1120; zur Kenntn. d. —. IV. Mercaptole u. Sulfone d. Diketone *Th. Posner* 3 2983; V. — d. Acetophenons u. Benzophenons *ders.* 3 3165.
Doppelbindung, Einfl. auf die Substituirbark. von H-Atomen deh. Hg *H. Ley* 1 1014.

Doppelnitrate d. vierwerthig. Cers u. Thoriums *R. J. Meyer, R. Jacoby* 2 2135.
Durol, $C_{10}H_{14}$.

E.

Ecgonin, $C_9H_{15}O_3N$.
Eisen, Einw. von Hydroxylamin auf — Salze bei An- u. Abwesenheit von Salpetersäure *G. v. Knorre, K. Arndt* 1 33: mol. Susceptibilität paramaguet. — - Salze *O. Liebknecht, A. P. Wills* 1 445: Oxydat. von Ferro- zu Ferri-Salzen dch. Sauerstoffgas *W. Manchot, J. Herzog* 2 1747.
Eisen-Gruppe, Mol. Susceptibilität paramagnet. Salze d. — *O. Liebknecht, A. P. Wills* 1 443.
Elaïdinsäure, $C_{18}H_{34}O_2$.
Elektroden, Herstell. für elektrolyt. Reducti. *J. Tafel* 2 2215.
Elektrolyse, Elektrosynthese von Ketonen u. Diketonen *H. Hofer* 1 650: elektrolyt. Oxydat. von Ketoximen zu *ps*-Nitrolen u. aliphat. Nitrosoverbb. *J. Schmidt* 1 871; elektrolyt. Reduct. schwer reducirbar. Substst. in sel wefelsaurer Lsg. *J. Tafel* 2 2209; elektrolyt. Reduct. von Succinimiden zu Pyrrolidonen *J. Tafel, M. Stern* 2 2224; elektrolyt. Darst. d. Benzidins, Azo- u. Azoxy-Benzols *W. Loeb* 2 2329; elektrolyt. Reduct.: d. Methyl- 3- u. -7-Xanthins *J. Tafel, A. Wein chenk* 3 3369; d. Methyluracils *dies.* 3 3378; d. Barbitursäure *dies.* 3 3383.
Enol-Formen, Ueb. d. Verwend. d. Phenyl-*i*-cyanat-React. z. Erkenn. von — *W. Dieckmann* 2 2003.
Enzyme, Verh. d. — d. Arum maculatum *M. Hahn* 3 3546.
Erbium, Abscheid. aus d. Gadolinit-erden mittels K-Dichromat *W. Muthmann, R. Böhm* 1 44.
Erdöl, Gesch. u. Bild. d. — (Kritik d. Erdölbild. aus Diatomeen; Entsteh. d. — aus mariner Fauna) *C. Engler* 1 7; organ. Basen d. russ. — *G. W. Chlopin* 3 2837: quantitat. Reactt. zur Unterscheid. d. — u. Braunkohlen-Theerpeche v. d. pechartig. Rückständen d. Fettdestillation *D. Holde, J. Marcusson* 3 3171.
Erdwachs, Kig., Rolle bei d. Bild. d. Erdöles *C. Engler* 1 8.
Erucasäure, $C_{22}H_{42}O_2$.
Essigester, s. $C_2H_4O_2$, Essigsäure, Aethylester d. —.
Essigsäure, $C_2H_4O_2$.
Ester, s. Säureester.
Esterificirungs-Regel von V. Meyer, Ausnahmen von d. — in d. Phtalsäure-Gruppe *C. Graebe* 2 2026.
Eucarvylamin, $C_{10}H_{17}N$.
Eutropie, Bemerkk. zu d. Abhandl. von G. Linck (B. 32, 881) üb. —. *W. Muthmann* 2 1771; Entgegn. *G. Linck* 2 2284.
Euxanthinsäure, $C_{19}H_{18}O_{11}$.
Euxenit, Radioact. Uran aus — *K. A. Hofmann, E. Strauss* 3 3131.

F.

Faden-Traganth, Elementarzus. d. —: Isolir. von Bassorin aus — *A. Hilger, W. E. Dreyfus* 1 1182.
Färbung, Bezieh. d. — z. Constitut. organ. Verbb. *J. Thiele* 1 668.
Farbbasen, Umwandl. in Pseudoammonium-Hydrate, -Cyanide u. -Sulfon-äuren, Nomenclatur, Eintheil. *A. Hantzsch, G. Oswald* 1 278.
Farbstoffe, d. Formazylreihe *F. Fichter, E. Schiess* 1 747: Einfl. d. Stell. versch. Chromophore auf d. Nuance d. — *F. Reverdin, P. Crépieux* 2 2497.
Fehling'sche Lösung, Kupferoxyd-Alkalitartrate u. — *F. Bullheimer, E. Seitz* 1 817.
Fenchan, $C_{10}H_{18}$.
Fencholensäure, $C_{10}H_{16}O_2$.
Fenchon, $C_{10}H_{16}O$.
Fette, Zusammensetz. d. Druckdestillate aus Pflanzen- u. thier. —;

Bild. von Erdöl aus — *C. Engler* 1 10; Theoret. üb. d. Ranzigwerden d. — *C. Engler, J. Weissberg* 1 1101; quantitat. Reactt. zur Unterscheid. d. Petroleum- u. Braunkohlen-Theerpeche von d. pechartig. Rückständen d. — Destillat. *D. Holde, J. Marcusson* 3 3171.

Fibrin, Trypt. Verdauung d. — *M. Siegfried* 3 2851, 3564; *F. Kutscher* 3 3457.

Fichtenholz, Vork. von Pentosanen im — *J. A. Widtsoe, B. Tollens* 1 148.

Flavanon, $C_{15}H_{12}O_2$.

Flavanone, Oxime einig. — *St. v. Kostanecki* 2 1483.

Flavindulin, s. $C_{26}H_{19}ON_2$, *N*-Phenyl-phenophenanthrazoniumhydroxyd, Chlorid d. —.

Flavon, $C_{15}H_{10}O_2$.

Flavonderivate, Darst. von — u. Cumaranon-Derivv.: Dioxy-3,3'-flavon *B. v. Harpe, St. v. Kostanecki* 1 322; Trioxy-2,3',4'-flavon *St. v. Kostanecki, Th. Schmidt* 1 326; Aufbau d. Flavons aus seinem Spaltungsprodd. *St. v. Kostanecki, J. Tambor* 1 330; Dioxy-2,3'-flavon *J. Blumstein, St. v. Kostanecki* 2 1478; Oxime einig. Flavanone *St. v. Kostanecki* 2 1483; Synthese d. Trioxy-1.3.4'-flavons (Apigenins) *J. Czajkowski, St. v. Kostanecki, J. Tambor* 2 1988; Luteolinmethyläther als Spaltungsprod. eines neuen Glykosides d. Petersilie *E. Vongerichten* 2 2335; Dioxy-2,2'-flavon *St. v. Kostanecki, A. Seifart* 2 2509; Oxy-4'-flavon *S. Grossmann, St. v. Kostanecki* 2 2515; Apiin *E. Vongerichten* 3 2904; Synthese d. Luteolins *St. v. Kostanecki, A. Rożycki, J. Tambor* 3 3410.

Fleischextract, Isolir. von Carnosin aus — *W. Gulewitsch, S. Amiradzibi* 2 1902.

Fleischsäure (α-Antipepton), Darst., Eig., Anal., Mol.-Gew., Formel $C_{10}H_{17}O_5N_3$ od. $C_{10}H_{15}O_5N_3$, Zn- u. Ba-Salz, Trenn. von einer Säure $C_{11}H_{19}O_5N_3$ *M. Siegfried* 3 2851, 3564; vgl. *F. Kutscher* 3 3457.

Fluoran, $C_{20}H_{12}O_3$.

Fluoren, $C_{13}H_{10}$.

Fluorescein, $C_{20}H_{12}O_5$.

Fluoresceinchlorid, $C_{20}H_{10}O_3Cl_2$.

Fluorescenz bei schwefelhaltig. Derivv. d. Fluoresceins u. Fluorans *R. Meyer* 2 3570; *R. Meyer, J. Szanecki* 3 2577.

Fluorindin, $C_{18}H_{12}N_4$.

Formaldehyd, CH_2O.

Formaldehydrazon, s. CH_2O. Formaldehyd, Phenylhydrazon d. —.

Formazyl-Radical, $C_{13}H_{11}N_4$.

Formazyl-Reihe, Farbstoffe d. — *F. Fichter, E. Schiess* 1 717.

Formhydroxamsäure, CH_3O_2N.

Formyl-Radical, CHO.

Friedel-Crafts'sche Reaction, Verwend. von Aluminiumspähnen u. Sublimat bei d. — — *T. Estreicher* 1 434; Rolle d. $AlCl_3$ bei d. —, Ausführ. *G. Perrier* 1 815.

Fruchtzucker, $C_6H_{12}O_6$.

Fructose, $C_6H_{12}O_6$.

Fuchsinschweflige Säure, $C_{19}H_{20}O_3N_3ClS$.

Fucose, $C_6H_{12}O_5$.

Fucus-Arten, Darst. von Fucose aus —, Vork. von Pentosanen u. Methylpentosanen in — *J. A. Widtsoe, B. Tollens* 1 141, 148.

Fulven, C_6H_6. — Definit., Derivv. *J. Thiele* 1 667.

Fumarin, $C_{21}H_{19}O_4N$.

Fumarsäure, $C_4H_4O_4$.

Furfural-Rest, C_5H_4O (= $C_4H_3O.CH$:).

Furfuran, C_4H_4O.

Furfurol, $C_5H_4O_2$.

Furfuryl-Radical [1]), C_5H_5O (= $C_4H_3O.CH_2$)

[1]) Anm. In der Literatur werden die Bezeichnungen »Furyl« und »Furfuryl« ziemlich willkürlich für die Ra-

Furoyl-Gruppe, $C_5H_3O_2$(= $C_4H_3O.CO$.)
Furyl-Gruppe*), C_4H_3O.

G.

Gadolinit-Erden, Trenn. mittels d. Chromate *W. Muthmann, R. Böhm* 1 42.
Gadolinium, Nachweis —: deh d. Luminiscenz-Spectrum *W. Muthmann, E. Baur* 2 1755; im käufl. Thornitrat *dies.* 2 2029.
Gährung, Enzym- od. Plasma Theorie d. — *A. Macfadyen, G. Harris Morris, S. Rowland* 2 2761; *E. Buchner* 3 3315.
Galactoarabon, $C_{11}H_{20}O_{10}$.
Galactoarabinose, $C_{11}H_{20}O_{10}$.
Galactonsäure, $C_6H_{12}O_7$.
Galactose, $C_6H_{12}O_6$.
Galactosidogluconsäure, $C_{12}H_{22}O_{12}$.
Gallacetophenon, $C_8H_8O_4$.
Gefda-Gummi, Vork. von Pentosanen u. Methylpentosanen im — *J. A. Widtsoe, B. Tollens* 1 148.
Geraniolen, C_9H_{16}.
Geraniumsäure, $C_{10}H_{16}O_2$.
Gerönsäure, $C_9H_{16}O_3$.
Glauconinsäure, $C_{31}H_{29}O_6N_3$.
Gleichgewicht, Z. Demonstrat. geeignete Erschein. d. chem. —, (Verh. d. Benzolsulfocamphylamids gg. Alkali) *P. Duden* 1 483.
Glucose, $C_6H_{12}O_6$.
Glucuron, $C_6H_8O_6$.
Glucuronsäure, $C_6H_{10}O_7$.
Glühkörper, Untersuch. d. Auerschen —, Theorie d. Leuchtens d. — *H. Thiele* 1 183; *W. Muthmann, E. Baur* 2 2028.
Glutaconsäure, $C_5H_6O_4$.
Glutarsäure, $C_5H_8O_4$.

*) vgl. Anm. auf S. 3922.

Glycerin, $C_3H_8O_3$.
Glycerinaldehyd, $C_3H_6O_3$.
Glycerin-chlorhydrin, $C_3H_7O_2Cl$.
Glycerinsäure, $C_3H_6O_4$.
Glycerose, $C_3H_6O_3$.
Glycin, Glykocoll, $C_2H_5O_2N$.
Glykol, $C_2H_6O_2$.
Glykolaldehyd, $C_2H_4O_2$.
Glykolsäure, $C_2H_4O_3$.
Glyoxal, $C_2H_2O_2$.
Glyoxalin, s. $C_3H_4N_2$, Imidazol.
Glyoxim, $C_2H_4O_2N_2$.
Glyoxylsäure, $C_2H_2O_3$.
Guajacol, $C_7H_8O_2$.
Guanidin, CH_5N_3.
Guanidine, Darst. phenylirt. — aus Diphenylcyanamid *J. v. Braun* 2 2724.
Guanin, $C_5H_5ON_5$.
Gulonsäure, $C_6H_{12}O_7$.
Gummi arabicum, Vork. von Pentosen u. Methylpentosen im — *J. A. Widtsoe, B. Tollens* 1 148.
Gyps, Hydratation d. — *P. Rohland* 3 2831.

H.

Hämatinsäure, Dreibasische, $C_8H_{10}O_6$.
Hämatinsäure, Zweibasische, $C_8H_9O_4N$.
Hämotricarbonsäure, $C_8H_{12}O_6$.
Harupentose, Darst., Eig., Anal., Ident. mit *racem.*-Arabinose *C. Neuberg* 2 2243.
Harnsäure, $C_5H_4O_3N_4$.
Harnstoff, CH_4ON_2.
Harnstoffchlorid, CH_3ONCl.
Harnstoffe, *O*-Aether d. — *J. Stieglitz, R. H. Mc Kee* 1 807.
ps-Harnstoffe, Darst. von — *E. Menne* 1 657.
Harzöl, $C_{18}H_{28}$.
Hefe, Trocknen u. Sterilisir. d. —, Zymase aus getödtet. — *E. Buchner* 3 3307; Abscheid. von Zymase aus — *R. Albert* 3 3775.

Hefepresssaft, Verh. gg. Fällungsmittel *R. Albert, Ed. Buchner* **1** 266, 971; Darst. aus obergährig. engl. Brauereihefe, Eig., Selbstgähr.; Einfl. d. Alters d. Zuckerconcentrat., verschied. Zuckerarten u. Antiseptica, sowie d. Filtration u. Verdünn. auf d. Wirksamk.: Bestimm. d. Verhältn. von CO_2 u. Alkohol *A. Macfadyen, G. Harris Morris, S. Rowland* **2** 2768; Einfl. versch. Zuckerarten u. Antiseptica, Selbstgähr. (Entgegn. an A. Macfadyen, G. H. Morris u. S. Rowland) *E. Buchner* **3** 3311.

Hefezellplasma, Ueber ausgepresst. — (Buchner's Zymase) *A. Macfadyen, G. Harris Morris, S. Rowland* **2** 2764; Entgegn.: *E. Buchner* **3** 3311.

Hehner-Zahlen, Verwerth. z. Nachweis d. stufenweisen Verseif. von Triglyceriden *J. Lewkowitsch* **1** 91.

Heteroxanthin, $C_5H_6O_2N_4$.

Hexaborsilicium, Bild., Eig., Anal. *H. Moissan, A. Stock* **2** 2125.

Hinsberg'sche Reaction, Verwendbark. z. Bestimm. d. Constitut. organ. Basen *P. Duden* **1** 477, 483; *R. Willstätter, R. Lessing* **1** 557; Umwandl. anomal. Sulfonamide in normale, Verwend. von Anthrachinon-β-sulfochlorid bei d. — *O. Hinsberg* **3** 3526.

Hippursäure, s. $C_9H_9O_3N$, Aminoessigsäure, Benzoylverb. d. —.

Hofmann-Haus, Bericht üb. d. Einweih. d. — *A. Pinner, Sonderheft III.*

Holzgeist s. CH_4O, Methylalkohol.

Holzgummi, Vork. von Pentosanen, Nichtvork. von Methylpentosanen im — *J. A. Widtsoe, B. Tollens* **1** 149.

β-Homocholidonin, $C_{21}H_{21}O_5N$.

Hydantoïn, $C_3H_4O_2N_2$.

Hydantoïnsäure, $C_3H_6O_3N_2$.

Hydantoïnsäuren, Umwandl. von α-Aminosäuren in — *A. Mouneyrat* **2** 2393.

Hydratationsreactionen, Definit., — beim Calciumoxyd, Portland-Cement u. Gyps *P. Rohland* **3** 2831.

Hydrazioessigsäure, $C_2H_4O_2N_2$.

Hydrazin, Bild., Eig., Anal. d. *symm.* Dibenzoyl- — aus *symm.* *N*-Dihydrotetrazin, Ueberf. d. Formyl- — in *symm.* *N*-Dihydrotetrazin *A. Hantzsch, O. Silberrad* **1** 61, 84; Verwend. zur Fäll. u. Trenn. d. Kupfers in natronalk. Lsg. *P. Jannasch, K. Biedermann* **1** 631; Einw.: auf Lactone *J. Wedel* **1** 766; auf Thioharnstoffe *M. Busch, P. Bauer* **1** 1058; Metallverbb. d. *symm.* Dibenzoyl- — u. Ueberf. dess. in Azodibenzoyl *R. Stollé, J. Benrath* **2** 1769; Bild. aus untersalpetrig. Säure *Frhr. v. Brackel* **2** 2115; Darst. aromat. Aldehyde aus d. zugehörig. Säuren mittels — *Th. Curtius* **2** 2559; Einw. von Benzylchlorid, *o*- u. *p*-Nitrobenzylchlorid *M. Busch, P. Weiss* **2** 2701; Einw. auf Diazoverbb. *A. Wohl, H. Schiff* **2** 2742; Ueberf. von Hydroxylamin in — *E. Bamberger, B. Szolayski* **3** 3195; Einw. von Nitrosobenzol auf Arylderivv. d. — *E. Bamberger* **3** 3508.

Hydrazobenzol, $C_{12}H_{12}N_2$.

Hydrinden, C_9H_{10}.

Hydrochinon, $C_6H_6O_2$.

Hydrochinone, Zusammenhang zwischen Constitut. d. — u. d. Tendenz zur Chinon-Bildung *F. Kehrmann* **3** 3066; Entstch. aus Chinolen *E. Bamberger* **3** 3607.

Hydrofluoransäure, $C_{20}H_{14}O_3$.

Hydroglauconinsäure, $C_{24}H_{34}O_6N_2$.

Hydroperoxyd, Bezeichn. f. Wasserstoffhyperoxyd *A. Baeyer, V. Villiger* **2** 2473.

Hydroperoxyde, Definit. d. *Baeyer, V. Villiger* **2** 2479.

Hydroschweflige Säure, Constitut. ($H_2S_2O_4$), Darst., Eig., Anal. d. Salzes $Na_2S_2O_4 + 2H_2O$, Verh. bei d. Oxydat. *A. Bernthsen, M.*

Basler I 126; Verh. gg. Sauerstoff *C. Engler, J. Weissberg* I 1102.
Hydrouracil, $C_4H_6O_2N_2$.
Hydroxycaffein, $C_8H_{10}O_3N_4$.
Hydroxylamin, Verh. gg. versch. Oxydationsmittel, Titrat. mit Ferrisalzen, Bestimm. von — neben Salpetersäure *G. v. Knorre, K. Arndt* I 30; Verwend. zur Fällt. d. Kupfers *P. Jannasch, K. Biedermann* I 632; Darst. von chlorfreiem — *A. Wohl, C. Neuberg* 3 3105 Anm.; Ueberf. in Hydrazin *E. Bamberger, B. Szolayski* 3 3195; Verwend. von — od. —-Sulfosäuren zur Darst. von Triazoverbb. *H. Rupe, K. v. Majewski* 3 3408.
Hydroxylamindisulfosäure, Verwend. zur Darst. von Triazoverbb. *H. Rupe, K. v. Majewski* 3 3408.
Hydroxylamino-Gruppe, NH_2O (= .NH.OH).
Hydroxyl-Gruppe, OH. — Wander. von an Stickstoff gebund. — *A. Hantzsch, G. Oswald* I 293; Einfl. auf d. Verh. d. Dämpfe aromat. Verbb. gg. Tesla-Ströme *H. Kauffmann* 2 1729.
Hygrinsäure, $C_8H_{11}O_2N$.
Hyperchlorsäure, Verwend. als Alkaloid-Reagens *C. Häussermann A. Sigel* 3 3598.
Hyperkohlensäure, Einw. d. K-Salzes auf conc. Schwefelsäure *E. Bamberger* 2 1960.
Hypermangansäureanhydrid, Bild., Eig., Titrat. mit Caro'scher Säure *A. Bach* 3 3111.
Hyperoxyde, Constitut., Classificir., Bild. von H_2O_2 aus — *S. Tanatar* I 205; Demonstrat. d. Bild. von H_2O_2 u. and. — als Prodd. direct. Oxydat. *C. Engler* I 1109; Nomenclatur d. —; Darst. von — d. Aldehyde *A. Baeyer, V. Villiger* 2 2479.
Hyperschwefelsäure, Verwend. z. Bestimm. d. Cers *O. N. Witt, W. Theel*; vergl. auch *G. v. Knorre* 2 1924.
Hypoxanthin, $C_5H_4ON_4$.
Hystazarin, $C_{14}H_8O_4$.

I.

Imidazol, $C_3H_4N_2$.
Imidazolon, $C_3H_4ON_2$.
Imidchloride, Verh. beim Erhitzen *H. v. Pechmann* I 611.
Iminoäther, Umlager. durch Hitze (in *N*-substituirte Säureamide) *W. Wislicenus, M. Goldschmidt* 2 1467.
Imino-chinole, Definit., Bild., Constitut. *E. Bamberger* 3 3606.
Imino-Gruppe, NH.
Indamine, Ueberf. in Anilino-indamine u. Safranine *O. Hardin* I 1214.
Inden, C_9H_8.
Indenharz, Bild., Eig., Anal.; Bild. von Schwefelsäure-hydrindenester aus — *G. Krämer, A. Spilker* 2 2259.
Indenon (Indon), C_9H_6O.
Indicator, Verwend. von *p*-Nitrophenol als — *L. Spiegel* 2 2040.
Indigo, $C_{16}H_{10}O_2N_2$.
Indogenide d. Pyrazolreihe *J. Tambor* I 864.
Indol, C_8H_7N.
Indon, C_9H_6O.
Indone, Malonesterartige Derivv. d. — vgl. unter Methylenverbb.
Indoxyl, C_8H_7ON.
Indoxylsäure, $C_9H_7O_3N$.
Induline, Abbau d. — d. Aminoazobenzolschmelze *O. Fischer, E. Hepp* 2 1498.
Inversion, Theoret. üb. d. — d. Rohrzuckers *H. Euler* 3 3202 Anm.; *Edm. O. v. Lippmann* 3 3560; — aliphat. Terpenverbb. in cycl. *F. Tiemann, R. Schmidt* 3 3703.
Ionisationsisomerie, Verk. bei d. *syn*-Diazokörpern *A. Hantzsch* 2 2168.
Isatin, $C_8H_5O_2N$.
Isatosäure, $C_8H_7O_4N$.
Isatosäure (von Kolbe) s. $C_8H_5O_3N$, Isatosäureanhydrid.

Isomeriezahlen beim Naphtalin *H. Rey* 2 1910; *H. Kauffmann* 2 2131.
Itaconsäure, $C_5H_6O_4$.
Itamalsäuren, Bild. aus Paraconsäuren, Ueberf. in Itaconsäuren *F. Fichter, C. Dreyfus* 2 1453.

J.

Jasminblüthenöl, Aetherisches, IV. Mittheil. Darst. aus Jasminblüthen, »Jasmin pure« (von Pillet) u. Jasmin-Pomaden, Abwesenheit von Anthranilsäuremethylester u. Indol im — aus frischen Blüthen *A. Hesse* 2 1585; Bild. von Indol in Jasminblüthen *H. Walbaum* 2 1904.
Jod, Einw. auf flüss. Ammoniak u. Natriumamid *O. Ruff* 3 3026.
Jodaryle, Oxydat. zu Jodosylen dch. d. Caro'sche Reagens *E. Bamberger, A. Hill* 1 533.
Jodouryle, Darst. aus Jodarylen mittels d. Caro'schen Reagens *E. Bamberger, A. Hill* 1 533.
Jodoform, CHJ_3.
asymm.-Jodoso-, Jodo- u. Jodinium-Verbb. aus *m*-Xylol *C. Willgerodt, C. A. Howells* 1 841; Darst. d. — (Entg gn. an Bamberger u. Hill, sowie Ortoleva) *C. Willgerodt* 1 853.
Jodsäure, Verbb. von Tellursäure mit Jodaten *R. F. Weinland, H. Prause* 1 1015.
Jodschwefel, Jodir. fettaromat. Kohlenwasserstoffe mittels — *A. Edinger, P. Goldberg* 3 2875.
Jodstickstoff, Darst., Eig., Anal. d. Verbb. $NJ_3 + 12NH_3$, $NJ_3 + 3NH_3$ u. $NJ_3 \cdot NH_3$ *O. Ruff* 3 3025.
Jodstickstoff N_3J s. Triazojodid.
Jodwasserstoff, Verwend. von Zinkstaub u. conc. — als Reductionsmittel *R. Willstätter* 1 368; Sdp., Schmp. *A. Ladenburg, C. Krügel* 1 638.
Jonon, $C_{13}H_{20}O$

K.

Kali-Apparat, Verbesser. am Geissler'schen — *J. Wetzel* 3 3393.
Kalium-Dichromat, Verwend. zur Trenn. d. Gadolinit-Erden u. Darst. reiner Yttria *W. Muthmann, R. Böhm* 1 42. — -Dioxyd, Constitut. d. Verb. mit H_2O_2 *A. Bach* 3 3116. — -Jodid, Bestimm. von Ozon mittels — *O. Brunck* 2 1832, 3 2999, vgl. auch *A. Ladenburg* 2 2282. — -Permanganat, Einw.: auf Hydroxylamin *G. v. Knorre, K. Arndt* 1 36; auf Amine, Oxydat. von Tropin zu Tropinon dch. — *R. Willstätter* 1 1167; Einw. auf H_2O_2 u. d. Caro'sche Säure, Verwend. einer Misch. von —, Caro'scher Säure u. verd. Schwefelsäure als Oxydationsmittel *A. Baeyer, V. Villiger* 2 2488, 2496; Verwend. zur maassanalyt. Bestimm. d. phosphorig. Säure *O. Kühling* 3 2914. — -Persulfat, Einw.: auf Hydroxylamin *G. v. Knorre, K. Arndt* 1 41; auf Aloïn *E. Seel* 3 3242. — -Platochlorid, Einw. auf Allylalkohol *E. Bühmann* 2 2196. — -Tellur-Jodate, Bild., Eig., Anal. *R. F. Weinland, H. Prause* 1 1016. — -Tetroxyd, Bild. höherer Wasserstoffhyperoxyde bei d. Zerleg. d. — *A. Bach* 2 1511.
Kalk s. Calcium-Oxyd.
Kampfer } s. Campher.
Kampher }
Kanarin, $C_3HN_3S_3$.
Katalog der Bibliothek 3 4160.
Katalyse, Theorie d. chem. — *H. Euler* 3 3202.
Kathoden, Präpariren d. — für elektrolyt. Reductn. *J. Tafel* 2 2215.
Kautschuk, Natur d. —, lösl. u. unl. Th. d. —, Analyse versch. — Sorten, Mol.-Gew., Halogenderivv. *C. O. Weber* 1 779.
β-Ketocarbonsäureester, Spalt.

dch. Na-Aethylat, Alkylir. *W. Dieckmann* 2 2671.

Ketocumaran, $C_8H_8O_2$.

Keto-Formen s. u. Enol-Formen.

Keto-Gruppe, CO.

Ketomethanderivate, Anlager. an ungesättigte Verbb. *D. Vorländer* 3 3185.

Ketone, Einw. d. Caro'schen Säure *A. Baeyer, V. Villiger* 1 121, 858; Elektrosynthese von — u. Diketonen *H. Hofer* 1 650; Condensat. mit *cyclo*-Pentadiën *J. Thiele* 1 667; Oxydat. cycl. — *W. Markownikoff* 2 1909; Diren aromat. Amino- — *F. Kunckell* 2 2641, 2644; Oxydat. von Alkohol dch. Aldehyde u. — im Sonnenlicht *G. Ciamician, P. Silber* 3 2911; — d. Anthracens *E. Lippmann, P. Keppich* 3 3086; Condensat. mit Cyanessigester *G. Komppa* 3 3530. — — d. Tropingruppe XIII. Mittheil. Oxymethylentropinon *R. Willstätter, F. Iglauer* 1 359; XIV. Alkalisalze von Amino- — *R. Willstätter, A. Bode* 1 411; XV. Reduct. von Tropinon zu Tropin u. Tropan *R. Willstätter, F. Iglauer* 1 1170.

Ketonhyperoxyde, Darst. mittels d. Caro'schen Säure, Spalt. polymerer — dch. Schwefelsäure *A. Baeyer, V. Villiger* 1 125; Correct. dies. Angaben *dies.* 2 2483.

Ketonreactionen d. *cyclo*-Pentadiëns *J. Thiele* 1 666.

Ketonsäuren, Bild. von Bisnitroso- *β*- —-Estern aus *cyclo*-*β*-Ketoncarbonsäureestern, Verh. gg. Salzsäure u. Alkalien *W. Dieckmann* 1 579; *W. Dieckmann, A. Groeneveld* 1 595; Verh. bei d. Elektrolyse *H. Hofer* 1 650; Hg-Salze von — u. Umwandl. ders. in Hg-Ketonsäuren *H. Ley* 1 1010.

Ketoxime, Doppelverbb. d. — mit Lösungsmitteln *P. Petrenko-Kritschenko* 1 854; elektrolyt. Oxydat. zu Nitrosoverbb. u. *ps*-Nitrolen *J. Schmidt* 1 871.

Kirsch-Gummi, Vork. von Pentosanen u. Methylpentosanen im — *J. A. Widtsoe, B. Tollens* 1 149.

Knallsäure, CHON.

Kobalt, Mol. Susceptibilität paramagnet. —-Salze *O. Liebknecht, A. P. Wills* 1 445. — Kobalto-cyankalium, Verh. gg. Sauerstoff-Gas *W. Manchot, J. Herzog* 2 1742. — -Doppelrhodanide, Bild., Eig., Anal., Constitut. *A. Rosenheim, R. Cohn* 1 1113.

Kohlenstoff, Triphenylmethyl, ein Fall von dreiwerthig. — *M. Gomberg* 3 3150.

Kohlenstoff-Platin-Verbindungen, Einw. von Allylalkohol auf Kaliumplatochlorid *E. Bülmann* 2 2196; Einw. von Platinchlorid auf Aceton, Mesityloxyd u. Chloroform *W. Prandtl, K. A. Hofmann* 3 2981.

Kohlenstoff-Quecksilber-Verbindungen, Hg-Derivv. von Ketonsäuren *H. Ley* 1 1010; Mercarbid $C_2H_2O_4Hg_3$ *K. A. Hofmann* 1 1328; Verh. von Mercurisalzen gg. Olefine *K. A. Hofmann, J. Sand* 1 1340, 1353, 2 2692; *E. Bülmann* 2 1641; Einw. von Allylalkohol auf Mercurisalze *J. Sand, K. A. Hofmann* 1 1358; *E. Bülmann* 2 1641.

Kohlenstoffsiebenring, Affinitätsconstanten einiger Säuren mit — *W. Roth* 2 2032.

Kohlenwasserstoffe, Einw. von Bromcyan u. $AlCl_3$ auf aromat. — u. Phenoläther *R. Scholl, W. Noerr* 1 1052; Leucht. d. Dämpfe aromat. — unt. d. Einfl. von Tesla-Strömen *H. Kauffmann* 2 1728; Einw. von H_2O_2 auf ungesättigte — *C. F. Cross, E. J. Bevan, Th. Heiberg* 2 2015; Bild. aus Diazoniumsalzen *A. Hantzsch* 2 2523; Jodir. fettaromat. — mittels Jodschwefel *A. Edinger, P. Goldberg* 3 2875; Bromir.

fettaromat. — mittels Bromschwefel *dies.* **3** 2883: Systematik u. Nomenclatur bicycl. — *A. Baeyer* **3** 3771.

Kreosert, Nachweis von Nitriten mittels — *L. Spiegel* **1** 643.

Kresol, C_7H_8O.

Kresoxy-Gruppe, C_7H_7O (= $CH_3.C_6H_4.O$.).

Kryoskopie, Kryoskop. Verh. d. Phenylhydrazone u. Oxyazokörper in *p*-Dibrombenzol) *K. Auwers, G. Mann* **1** 1305.

Krystalle, Methode z. Erziel. von — aus schwer krystallisirend. Stoffen *A. Rümpler* **3** 3474.

Krystallographie, Bemerkk. zu d. krystallograph. Abhandll. von G. Linck *W. Muthmann* **2** 1771: Entgegn. *G. Linck* **2** 2284.

Krystallviolett, $C_{25}H_{31}ON_3$.

Krystallvolumina, Beziehh. d. Mol.-Gew. z. — in entrop. Reihen, Kritik d. Abhandl. von G. Linck (B. 32, 881) *W. Muthmann* **2** 1771: Entgegn. *G. Linck* **2** 2284.

Kupfer, Mol. Susceptibilität paramagnet. — -Salze *O. Liebknecht, A. P. Wills* **1** 445: Fäll. u. Trenn. von Zn, As u. Sn mittels Hydrazinsalzen in natronalkal. Lsg., Fäll. als Oxydul dch. Hydroxylamin *P. Jannasch, K. Biedermann* **1** 631: Störung elektr. Reductt. dch. — -Salze *J. Tafel* **2** 2214. — -Hyperoxyd, Bild., Eig. *E. Bamberger* **2** 1960. — -Oxyd-Alkalitartrate u. Fehling'sche Lsg. *F. Bullnheimer, E. Seitz* **1** 817. — -Oxydul, Fäll. mittels Hydroxylamin *P. Jannasch, K. Biedermann* **1** 632. — -Oxydulverbb., Reactt. von Diazoniumsalzen mit —, Versuche zur Darst. von Cupronitrit, Verwend. von Cuprocuprisulfit f. d. Sandmeyer'sche React. *A. Hantzsch, J. W. Blagden* **2** 2544. — -Pulver, Darst., Eig. *R. Pschorr, O. Wolfes, W. Buckow* **1** 169 Anm. — -Salze. Einw. auf Hydroxylamin *G. v. Knorre, K. Arndt* **1** 40.

Kyaphenin, $C_{21}H_{13}N_3$.

Kyatolin, $C_{27}H_{21}N_3$.

Kyanxylin $C_{27}H_{27}N_3$.

L.

Lactobionsäure, $C_{12}H_{22}O_{12}$.

Lactobiose, $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Lactone, Einw. von Hydrazinhydrat *J. Wedel* **1** 766; Verh. von *β*- — *F. Fichter, S. Hirsch* **3** 3270.

Lactose, $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Lävulinsäure, $C_5H_8O_3$.

Lävulose, $C_6H_{12}O_6$.

Lanthan, Abscheid. aus Monazitsand, Ueberf. d. K-Doppelsulfats in Nitrat, Trenn. von Didym *R. J. Meyer, E. Marckwald* **3** 3009. — -Oxyd, Lumineszenz-Spectren d. — u. wasserfreien Lanthan-Sulfats *W. Muthmann, E. Baur* **2** 1750.

Laudanosin, $C_{21}H_{27}O_4N$.

Laurenon, $C_9H_{12}O$.

Laurinsäure, $C_{12}H_{24}O_2$.

Laurolen, C_8H_{14}.

i-Laurolsäure, $C_9H_{14}O_2$

i-Laurensäure, $C_9H_{12}O_2$.

Lecithin, Darstell., Eig., Anal., $CdCl_2$-Doppelsalz *P. Beryell* **2** 2584.

Leichenwachs, Eig., Rolle bei d. Bild. d. Erdöls *C. Engler* **1** 8.

Leinöl, Verh. gg. Luftsauerstoff *C. Engler, J. Weissberg* **1** 1101.

Leinsamen, Vork. von Pentosanen u. Methylpentosanen (?) im — *J. A. Widtsoe, B. Tollens* **1** 148.

Lemongrus-Oel, Bestimm. d. Gehalts an Citral a u. b im — *F. Tiemann, M. Kerschbaum* **1** 883.

Lepidin s. $C_{10}H_9N$, *γ*-Methyl-chinolin.

Lepidon, $C_{10}H_9ON$.

Leuchten d. Dämpfe aromat. Verbb. unt. d. Einfl. von Tesla-Strömen *H. Kauffmann* **2** 1725.

Leucin, $C_6H_{13}O_2N$.

Leukauramine, Bild. aus aromat.

Aminen u. *p,p'*-Tetramethyldiaminobenzhydrol *R. Möhlau, W. Schaposchnikoff* 1 800.

Leukocyanide, Definit., Bild., Eig., Umwandl. echter Farbstoffcyanide in — (Pseudoammoniumcyanide) *A. Hantzsch, G. Osswald* 1 280. 287, 306.

Leukomethylenblau, $C_{16}H_{19}N_3S$.

Leukosulfonsäuren, Definit., Bild., Eig., Anal. *A. Hantzsch, G. Osswald* 1 280. 288, 308.

Leuko-Verbindungen, Verh. d. Dämpfe gg. Tesla-Ströme *H. Kauffmann* 2 1738.

Lichtwirkungen, Chem. — (Oxydat. von Alkohol deh. Aldehyde u. Ketone) *G. Ciamician, P. Silber* 3 2911.

Lignocellulosen, Verh. gg. d. Caro'sche Säure u. H_2O_2 *C. F. Cross, E. J. Bevan, J. F. Briggs* 3 3133.

Limonen, $C_{10}H_{16}$.

Linalool, $C_{10}H_{18}O$.

Lindenblätter, Vork. v. Pentosanen u. Methylpentosanen in d. — *J. A. Widtsoe, B. Tollens* 1 148.

Löslichkeit, Studien üb. — d. Salze: IV. Na-Salze d. Chromsäure *F. Mylius, R. Funk* 3 3686; V. Ca-Chromat *dies.*, 3 3689; VI. Na-Salze einig. d. Schwefelsäure analog. zweibas. Säuren *R. Funk* 3 3696.

Lösungsmittel, Einfl. d. — auf d. Geschw. d. Umlager. von Brombenzoldiazoniumchloriden in Chlorbenzoldiazoniumbromide *A. Hantzsch, J. S. Smythe* 1 507, 513.

Luft, Oxydat. wss. u. alkal. Arylhydroxylaminlsgg deh. — Sauerstoff *E. Bamberger*, 1 113; vgl. *E. Bamberger, F. Brady* 1 273; Oxydat. d. Hydrazobenzols in alkoh.-alkal. Lsg. deh. d. Sauerstoff d. — *A. Bistrzycki* 1 476; Oxydat. d. Benzaldehyds an d. — *A. Baeyer, V. Villiger* 2 1569; Oxydat. d. *p*-Oxy-Dibrom-benzaldehyd-phenylhydrazons d. Sauerstoff d. — *H. Biltz* 2 2295; Verwend. flüss. — bei d. Einw. von Jod auf flüss. Ammoniak, App. zum Filtrir. flüss. — *O. Ruff* 3 3026; Einw. von — u. Wasser auf *β*-Benzylhydroxylamin *E. Bamberger, B. Szolayski* 3 3193; vergl. a. unt. Autoxydation u. Sauerstoff.

Lumineszenz-Spectren, Beobacht. üb. — d. seltenen Erden *W. Muthmann, E. Baur* 2 1748.

Lupetidin, $C_7H_{15}N$.

Luteolin, $C_{15}H_{10}O_6$.

Lutidin, C_7H_9N.

Lutidylalkin, $C_8H_{11}ON$.

Lyxose, $C_5H_{10}O_5$.

M.

Macleyin, s. Protopin, $C_{20}H_{19}O_5N$.

Magnesium-Oxyd, Verwend. bei d. Alkylir. von Aminen *E. Fischer, A. Windaus* 2 1968.

Magnetisirungszahlen, Beziehg. z. Atomvol. *St. Meyer* 2 1918.

Malachitgrün, s. $C_{23}H_{26}ON_2$, *p,p'*-Tetramethyldiaminotriphenylcarbinol, Chlorid d. —.

Maleïnsäure, $C_4H_4O_4$.

Malonester, s. $C_3H_4O_4$, Malonsäure, Diäthylester d. —.

Malonester-Derivate, vgl. unt. Methylenverbb.

Malonsäure, $C_3H_4O_4$.

Malonyl-Rest, $C_3H_2O_2$ (=.CO.CH_2.CO.).

Mandelsäure, $C_8H_8O_3$.

Mangan, Mol. Susceptibilität paramagnet. —-Salze *O. Liebknecht, A. P. Wills* 1 415; Bestimm. als Pyrophosphat *W. Böttger* 1 1049. — -Superoxydhydrat, Einw. auf Hydroxylamin *G. v. Knorre, K. Arndt* 1 36.

Mangansäure, Na-Salz d. — *R. Funk* 3 3696.

Mannit, $C_6H_{14}O_6$.

Mannose, $C_6H_{12}O_6$.

Menthol, $C_{10}H_{20}O$.

Mentholacton, $C_{10}H_{18}O_2$.
Menthon, $C_{10}H_{18}O$.
Mercaptole u. Sulfone d. Diketone *Th. Posner* 3 2983.
Mercapto-Gruppe, HS.
Mercarbide, Definit. *K. A. Hofmann* 1 1334.
Mesaconsäure, $C_5H_6O_4$.
Mesanthramin, $C_{14}H_{11}N$.
Mesidin, $C_9H_{13}N$.
Mesitol, $C_9H_{12}O$.
Mesitylchinol, $C_9H_{12}O_2$.
Mesitylen, C_9H_{12}.
Mesitylensäure, $C_9H_{10}O_2$.
Mesityl-Gruppe, C_9H_{11}.
Mesityloxyd, $C_6H_{10}O$.
Mesoweinsäure, $C_4H_6O_6$.
Metaformaldehyd, $C_3H_6O_3$.
Metalldoppelrhodanide, Bild., Eig., Anal., Constitut. von — *A. Rosenheim, R. Cohn* 1 1111.
Metapurpursäure, $C_7H_3O_4N_5$.
Methacrylsäure, $C_4H_6O_2$.
Methan, CH_4.
Methenyl-*cyclo*-triazan, CH_5N_3 (= HN<NH>N>CH).
Methenyl-Radical, CH.
Methenylverbindungen, Untersuch. üb. gemischt. — III. Einwirk. von Aethoxymethylenacetessigester auf Cyanacetamid *G. Errera* 3 2969.
Methin-Radical, CH.
Methoxy-Gruppe, CH_3O. — Einfl. auf d. elektr. Leitfähigk. d. Diazoverbb. *A. Engler, A. Hantzsch* 2 2148.
Methylcumarone, Abscheid. isom. — aus Theer: Polymerisat.; Bild. von Kresolen aus — *R. Stoermer, J. Boes* 3 3015.
Methylenazur, $C_{16}H_{19}O_3N_3S$.
Methylenblau, s. $C_{16}H_{19}O_3N_3S$, Tetramethyldiamino-phenthiaziniumhydroxyd, Chlorid d. —.
Methylen-*cyclo*-triazan, CH_5N_3 (= HN<NH>NH>CH_2).
Methylengruppe, CH_2. — Reactionsfähigk. d. —: in d. Aminoketonen d. Tropingruppe *R. Willstätter* 1 359; *R. Willstätter, A. Bode* 1 411; zwischen 2 Aethylengruppen *J. Thiele* 1 666; d. Indens u. Fluorens *W. Wislicenus* 1 771; *J. Thiele* 1 851; Acidität d. H-Atome d. — *F. Sachs* 1 961; Beweglichk. d. H-Atome d. — in Sulfonen *A. Kötz* 1 1120; Reactionsfähigk. saurer — *F. Henrich* 2 1436; Ersetzbark. von H-Atomen d. — dch. Na; Einfl. von Carboxyl- u. Alkyl-Gruppen auf d. Charakter d. — *A. Michael* 3 3731.
Methylenverbindungen, Einw. auf Dibrom-2.3-naphtochinon-1.4 *C. Liebermann* 1 566; Condensat. mit aromat. Nitrosoverbb. *F. Sachs* 1 959; Einw. von Brom u. CS_2 auf Natrium- — *G. Wenzel* 2 2041; Einw. auf Dichlor-2.3-naphtochinon-1.4 *F. Michel* 2 2402; auf halogenirt. β-Naphtochinone *H. Hirsch* 2 2412; auf halogenirt. Indone *Th. Lauer, F. Wiedermann* 2 2418; vgl. auch *S. Schlossberg* 2 2429.
Methylgruppe, CH_3. — Einfl. auf d. Geschw. d. Umlager. von Brombenzoldiazoniumchloriden in Chlorbenzoldiazoniumbromide *A. Hantzsch, J. S. Smythe* 1 515.
Methylmorphimethin, $C_{19}H_{23}O_3N$.
Methylol-Rest, CH_3O (= CH_2.OH).
Methyl-Pentosane, Verk. in Naturprodd.; Nachweis dch. Ueberf. in Methyl-Furfurol *J. A. Wildtsoe, B. Tollens* 1 132, 143.
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.
Milch, Ursachen d. schleimig. Gähr. d. — *O. Emmerling* 2 2473.
Milchsäure, $C_3H_6O_3$.
Milchzucker, $C_{12}H_{22}O_{11}$.
Molekulargewicht, Bezieh. z. Vol.

d. Krystallmol. u. d. Dichte in entrop. Reihen; Kritik d. Abhandl. von G. Linck (B. 32, 881) *W. Huthmann* 2 1771; Entgegn. G. Linck 2 2284.
Molybdän, Trenn. von Si u. V; Bestimm. in Silicovanadinmolybdaten *C. Friedheim, C. Castendyck* 2 1616.
Molybdänsäure, Bild., Eig., Anal., opt. Verh. complexer Salze d. — mit Weinsäure u. Aepfelsäure *A. Rosenheim, H. Itzig* 1 711; Eig., Löslichk. d. Na-Salze *R. Funk* 3 3698.
Monazitsand, Trenn. d. Ceriterden aus — *R. J. Meyer, E. Marckwald* 3 3003; vgl. auch unt. Cer.
Monoglyceride, Bild. bei d. Verseif. d. Triglyceride *J. Lewkowitsch* 1 89.
Morphenol, $C_{14}H_8O_2$.
Morphenolchinon, $C_{14}H_6O_4$.
Morphimethin, $C_{18}H_{21}O_3N$.
Morphin, $C_{17}H_{19}O_3N$.
Morphol, $C_{14}H_{10}O_2$.
Morpholchinon, $C_{14}H_8O_4$.
Myristinsäure, $C_{14}H_{28}O_2$.

N.

Naphta, Isolir. von Trimethyl-propylmethan aus kaukas. — *W. Markownikoff* 2 1905; organ. Basen aus — *W. G. Chlopin* 3 2837.
Naphtacen, $C_{18}H_{12}$.
Naphtacridin, $C_{17}H_{11}N$.
Naphtacridin-Reihe, Synthesen in d. — *F. Ullmann, E. Naef* 1 905, 912.
Naphtalin, $C_{10}H_8$.
Naphtalin-Reihe, Zahlenstudien in d. — (Berechn. d. Zahl isom. Naphtalinderivv.) *H. Rey* 2 1910; vgl. auch *H. Kaufmann* 2 2151.
Naphtalsäure, $C_{12}H_8O_4$.
Naphtanthracen, $C_{18}H_{12}$.
Naphtazin, $C_{20}H_{12}N_2$.
Naphtetrazol, $C_9H_6N_4$.
Naphtimidazol, $C_{11}H_8N_2$.
Naphtindolchinon, $C_{12}H_7O_2N$.
Naphtindon, $C_{26}H_{16}ON_2$.
Naphtionsäure, $C_{10}H_9O_3NS$.
Naphtocinchoninsäure, $C_{14}H_9O_2N$.
Naphtoësäure, $C_{11}H_8O_2$.
Naphtol, $C_{10}H_8O$.
Naphtophenazin, $C_{16}H_{10}N_2$.
Naphtopikrinsäure, $C_{10}H_5O_7N_3$.
Naphtosafranol, $C_{22}H_{14}O_2N_2$.
Naphtotriazin, $C_{11}H_7N_3$.
Naphtriazol, $C_{10}H_7N_3$.
Naphtyl-Gruppe, $C_{10}H_7$.
Natrium-Amid, Einw. von Jod auf — in flüss. Ammoniak *O. Ruff* 3 3028. — -Chromate, Eig., Löslichk. d. — *F. Mylius, R. Funk* 3 3686. — -Dioxyd, Bild. höherer Wasserstoffoxyde bei d. Zerleg. d. — *A. Bach* 2 1513. — -Hydrosulfit, Darst., Eig., Anal. von krystallisirt. — *A. Bernthsen, M. Bazlen* 1 128. — -Manganat, Zur Existenz d. — von Gentele *R. Funk* 3 3696. — -Molybdate, Eig., Löslichk. *ders.* 3 3698. — -Nitrat, Elektr. Leitfähigk. bei 0° *A. Eagler, A. Hantzsch* 2 2155. — -Nitrit, Leitfähigk., Affinitätsconstante *M. Schümann* 1 532. — -Selenat, Eig., Löslichk. *R. Funk* 3 3697. — -Tellurat, Eig., Löslichk. *ders.* 3 3698. — -Wolframate, Eig., Löslichk. d. — *ders.* 3 2700.
Nekrologe. Nachruf auf C. Rammelsberg *C. Liebermann* 1 1; — auf E. Frankland *J. Wislicenus* 3 3847; J. Kjeldahl *F. Johannsen* 3 3881; W. Kühne *F. Hofmeister* 3 3875; F. Mohr *R. Hasenclever* 3 3827; C. Scheibler *P. Degener* 3 3839.
Nelken-Oel, Nachweis von Furfurol im — *H. Walbaum* 3 2994 Anm.
Neroli-Oel, Prioritätsreclamat. bez. Entdeck. d. Anthranilsäuremethylestera im — (Entgegn. an H. Walbaum) *E. u. H. Erdmann* 2 2061; Gesch. d. Entdeck. d. Anthranil-

säure-methylesters im — *H. Walbaum* 3 2994.
Nickel. Mol. Susceptibilität paramagnet. — -Salze *O. Liebknecht, A. P. Wills* 1 445. — -Doppelrhodanide. Bild., Eig., Anal., Constitut. *A. Rosenheim, R. Cohn* 1 1113. — -Hyperoxyd. Bild. von H_2O_2 aus — *S. Tanatar* 1 206.
Nicotin, $C_{10}H_{14}N_2$.
Nicotinsäure, $C_6H_5O_2N$.
Nicotyrin, $C_{10}H_{10}N_2$.
Nitranilsäure, $C_6H_2O_8N_2$.
Nitrile, Addit. an Trichlorotripyridinchrom u. Dirhodanatodiäthylendiaminchromisalze *P. Pfeiffer* 2 2686; Anlagerungsreact. (d. Benzaldehyds) bei — *A. Eibner, Fr. A. Senf* 3 3549.
Nitrite, Hygien. Bedeut. d. — im Trinkwasser u. Nachweis ders. *H. Erdmann* 1 210; *L. Spiegel* 1 639; *Ed. Schaer* 1 1232.
Nitro-aryle, Bild. in alkal. Arylhydroxylaminlsgg. *E. Bamberger* 1 118; vgl. *E. Bamberger, F. Brady* 1 273.
Nitro-Gruppe, NO_2. — Einfl. auf d. Verh. d. Dämpfe aromat. Verbb. gg. Tesla-Ströme *H. Kauffmann* 2 1733; Einfl. d. Stell. d. — auf d. Nuance von Farbstoffen *F. Reverdin, P. Crepieux* 2 2497.
Nitrokörper. Constitut. d. aromat. u. aliphat. — *A. Lachman* 1 1039; Darst. aromat. — aus Diazoverbb. *A. Hantzsch, J. W. Blagden* 2 2553.
i-Nitrokörper. Entsteh. aus Oximen *E. Bamberger* 2 1782; Gesch. d. — *A. Hantzsch* 2 2542; *A. F. Holleman* 3 2913.
ps-Nitrole, Bild. bei d. elektrolyt. Oxydat. von Ketoximen *J. Schmidt* 1 871.
p-Nitrophenylhydrazone, Abhängigk. d. Farben d. Lagg. von d. Natur d. Lösungsmittels *E. Bamberger, G. Djerdjian* 1 540.
Nitrosamine, Verh. d. — methylirt. Nitraniline *E. Bamberger, J. Müller* 1 100; Bild. aus Nitriten sec. u. tert. Amine; Zerfall d. Chlorhydrate *A. Lachman* 1 1036.
Nitrosaminroth, s. $C_6H_5O_3N_3$, *p*-Nitro-*i*-diazobenzol.
Nitrosirung, Directe — eines prim. aromat. Amins (*m*-Phenylendiamin) *E. Täuber, F. Walder* 2 2116.
Nitrosirungsproducte cycl. β-Ketonsäureester (Bisnitroso-β-ketoncarbonsäureester u. α-Oximinodicarbonsäuren) *W. Dieckmann* 1 579; (Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäureester) *W. Dieckmann, A. Gröneveld* 1 595.
Nitroso-acylamine. Einw. auf prim. Basen *H. Apitzsch* 3 3521.
Nitroso-alkylurethane. Constitut. *J. W. Brühl* 1 122.
Nitroso-Aryle, Bild. aus Arylhydroxylaminen durch d. Luftsauerstoff *E. Bamberger* 1 113; vgl. *E. Bamberger, F. Brady* 1 274.
Nitroso-Gruppe, NO.
Nitrosoverbindungen. Bild. aliphat. — dch. elektrolyt. Oxydat. von Ketoximen *J. Schmidt* 1 871; Condensat. von aromat. — mit Methylenderivv. *F. Sachs* 1 959.
Nitrosylchlorid, Bild. aus Nitrosamin-chlorhydraten *A. Lachman* 1 1037.
Nitro-toluidine, Einfl. d. Stell. d. Nitrogruppe auf d. Nuance d. Farbstoffe aus diazotirt. — mit Naphtol-1-sulfosäure-4 *F. Reverdin, P. Crépieux* 2 2498.
Nomenclatur: d. Superoxyde *A. Baeyer, V. Villiger* 2 2479; d. Diazoverbb. *A. Hantzsch* 2 2536; Systematik u. — bicycl. Kohlenwasserstoffe *A. Baeyer* 3 3771.
Nopinen, $C_{10}H_{16}$.
Norcamphan, C_7H_{12}.
Norcaran, C_7H_{12}.
Norpinan, C_7H_{12}.
Norpinsäure, $C_8H_{12}O_4$.

Nortropan, $C_7H_{13}N$
Nortropidin, $C_7H_{11}N$.

O.

Octazone (Bisdiazotetrazone) Bild., Eig., Anal., Constitut. *A. Wohl, H. Schiff* 2 2741.
Oelsäure, $C_{18}H_{34}O_2$.
Oenanthsäure, $C_7H_{14}O_2$.
Oefine. Verh. von Mercurisalzen gg. — *K. A. Hofmann, J. Sand* 1 1340, 1353; 2 2692; *E. Rüdmann* 2 1641; Bild. bei d. Druckdestillat. von Schmierölen *G. Krämer, A. Spilker* 2 2268.
Oleum Sabinae s. Sadebaumöl.
Ononetin, $C_{32}H_{20}O_6$.
Ononin, $C_{30}H_{34}O_{13}$.
Onospin, $C_{28}H_{32}O_{12}$.
Optische Activität. Spalt. racem. Verbb. in d. activen Componenten Entgegn. zu E. Fischer) *W. Marckwald, A. Mc Kenzie* 1 208; Spaltbark. von Verbb. d. Tropingruppe *R. Willstätter, A. Bode* 1 416; complexe Salze d. Molybdän-u. Wolfram-Weinsäure, spec. Drehungsverm. ders. d. *Rosenheim, H. Itzig* 1 707; Spalt. racem. Aminosäuren in d opt.-act. Componenten, III. Mittheil. (Leucin. Derivv. d. α-Amino-*n*-capronsäure) *E. Fischer* 2 2370; IV. (Phenylalanin, α-Amino-buttersäure) *E. Fischer, A. Mouneyrat* 2 2383; Einfl. d. Trimethylenringes auf d. opt. Verh. von Verbb. d. Thujonreihe *L. Tschugaeff* 3 3122; vgl. a. unt. Racemie.
Orcin, $C_7H_8O_2$.
Ortho- u. Pseudo-Klasse d. Terpene. Terpenalkohole. Terpenketone u. s. w. *F. W. Semmler* 2 1455.
Orthophosphorsäure. Darst. von Arylaminoderivv. d. — *W. Autenrieth, P. Rudolph* 2 2100.
Osmophore Gruppen, Definit., Darst. von Verbb. mit — — *H. Rupe, K. v. Majewski* 3 3401.
Osotetrazin, $C_2H_4N_4$.
Osotetrazine, Definit. *H. v. Pechmann, W. Bauer* 1 644.
Osotetrazone, Bezeichn. d. — als Osotetrazine *H. v. Pechmann, W. Bauer* 1 644.
Oxalessigsäure, $C_4H_4O_5$.
Oxalester s. $C_2H_2O_4$, Oxalsäure, Diäthylester d. —.
Oxalonitrate, Bild., Eig. von — d. Ceriterden *R. J. Meyer, E. Marckwald* 3 3006.
Oxalsäure, $C_2H_2O_4$.
Oxalursäure, $C_3H_4O_4N_2$.
Oxanilid s. $C_7H_7O_2$, Oxalsäure, Dianilid d. —.
Oxanilsäure, s. $C_8H_7O_4$, Oxalsäure, Monoanilid d. —.
Oxazine. Darst. von — u. Azin-Derivv. mittels Acetaminonaphtalinsäure *F. Kehrmann, G. Barche* 3 3067.
Oxazolin, C_3H_5ON.
Oxazoline aus α- u. β-Naphtoësäure *F. Sachmann* 2 2637.
Oxazolon, $C_3H_3O_2N$.
Oxime, Entsch. von ε-Nitroverbb. aus — *E. Bamberger* 2 1782; Oxydat. von — ungesätt. Verbb. *C. Harries* 2 1999.
α-Oximino-dicarbonsäuren, Bild. aus cycl. β-Ketoncarbonsäureestern u. Binitroso-β-Ketoncarbonsäureestern *W. Dieckmann* 1 579; *W. Dieckmann, A. Groeneteld* 1 595.
Oximino-Gruppe, NOH.
Oxyazokörper, Dynam. Untersuch. üb. d. Bild. d. — *H. Goldschmidt, G. Keppeler* 1 893; Constitut., kryoskop. Verh., Auffass. d. *o*-— als Chinonhydrazone, d. *p*-— als Phenole, Constitut. d. Hydrate *K. Auwers* 1 1302; Verb. gg. Benzhydrole, Constitut., Auffass. d. *p*-— als Chinonhydrazone *R. Möhlau, F. Kegel* 3 2858.
Oxybassorin, $C_{29}H_{40}O_{21}$.
Oxybiazolon, $C_2H_2O_2N_2$.

Oxycellulose, Darst., Eig., Anal., Einw. von Phenylhydrazin, Ester, Mol.-Gew. *A. Kastukoff* 2 2237.
Oxysäuren, Verh. zweibas. β- — beim Kochen mit Natron *F. Fichter, C. Dreyfus* 2 1452.
Ozon, Quantitat. Bestimm. mittels KJ *O. Brunck* 2 1832; Mol.-Gew., Bestimm. mittels KJ (Entgegn. an O. Brunck) *A. Ladenburg* 2 2282; Entgegn. an A. Ladenburg *O. Brunck* 3 2999; Bild. bei d. Zersetz. d. Caro'schen Reagens *E. Bamberger* 2 1559; vgl. *A. Baeyer, V. Villiger* 2 1575.

P.

Palladium-Wasserstoff, Verh. bei d. Autoxydation *C. Engler, J. Weissberg* 1 1101.
Palmitinsäure, $C_{16}H_{32}O_2$.
Palmöl, Theoret. üb. d. Bleichen d. — *C. Engler, J. Weissberg* 1 1101.
Papaverin, $C_{20}H_{21}O_4N$.
Paraconsäure, $C_5H_6O_4$.
Paracumaron, C_8H_6O.
Paraffine, Theoret. üb. das Nachbleichen d. — *C. Engler, J. Weissberg* 1 1101; quaternäre —, II. Mittheil. Darst. von Trimethyl-propylmethan *W. Markownikoff* 2 1905; Bild. bei d. Druckdestillat. von Schmierölen *G. Krämer, A. Spilker* 2 2269.
Parainden, C_9H_8.
Paramagnetismus d. seltenen Erden *St. Meyer* 1 320; mol. Susceptibilität paramagnet. Salze d. Eisengruppe *O. Liebknecht, A. P. Wills* 1 443.
Pararosanilin, $C_{19}H_{19}ON_3$.
Paraxanthin, $C_7H_8O_2N_4$.
Pelargonsäure, $C_9H_{18}O_2$.
Penthiazolin, C_4H_7NS.
Pentosane, Vork. im Traganth, Verbreit. d. Methyl- — in d. Natur *J. A. Widtsoe, B. Tollens* 1 132.
Peptone, Krystallisat. von — *A. Rümpler* 3 3471.
Peroxyde, Darst., Eig., Anal. organ. — *A. Baeyer, V. Villiger* 1 124. 858, 2 1569, 2479, 3 3387; *L. Vanino, E. Uhlfelder* 1 1043; Definit., Nomenclatur *A. Baeyer, V. Villiger* 2 2479.
Persäuren, Definit., Nomenclatur *A. Baeyer, V. Villiger* 2 2480.
Petroleum s. Erdöl.
Phenanthran-Rest, $C_{14}H_{10}$.
Phenanthren, $C_{14}H_{10}$.
Phenanthrenchinon, $C_{14}H_8O_2$.
Phenanthren-Reihe, Symbol. Versuche in d. —; Synthese von Methoxy-1- u. -3-Phenanthren *R. Pschorr, O. Wolfes, W. Buckow* 1 102; Synthese d. *ps*-Thebaols *R. Pschorr* 1 176; Studien in d. —. I. Einw. von N_2O_3 auf Phenanthren *J. Schmidt* 3 3251.
Phenanthrophenofluorindin, $C_{26}H_{16}N_4$.
Phenazoniumhydroxyd, $C_{12}H_{10}ON_2$.
Phenazthioniumhydroxyd, $C_{12}H_9ONS$.
Phenetidin, $C_8H_{11}ON$.
Phenetol, $C_8H_{10}O$.
Phenmorpholin, C_8H_9ON.
Phenmorpholon, $C_8H_7O_2N$.
Phenol, C_6H_6O.
Phenoläther, Einw. von Bromcyan u. $AlCl_3$ auf Benzolkohlenwasserstoffe u. — *R. Scholl, W. Nörr* 1 1052; Bild. aus Diazoniumsalzen *A. Hantzsch* 2 2522.
Phenole, Verkett. mit α-Bromfettsäureestern *C. A. Bischoff* 1 924. 931, 1249, 1261, 1269, 1275, 1386, 1392, 2 1591, 1603, 1668, 1676, 1686; Luftbeständigk. d. Na-Salze *ders.* 2 1606; Verh. d. Dämpfe gg. Tesla-Ströme *H. Kaufmann* 2 1729; Alkylir. mittels Dimethylsulfat *F. Ullmann, P. Wenner* 2 2476; Bild. aus Diazoniumsalzen *A. Hantzsch* 2 2522.
Phenonaphtoxazon, $C_{16}H_9O_2N$.
Pheno-γ-pyron, $C_9H_6O_2$.

Phenosafranin, $C_{18}H_{16}ON_4$.
Phentriazin, $C_7H_5N_3$.
Phenylen-Rest, C_6H_4.
Phenyl-Gruppe, C_6H_5. = Ster. Einfl. mehrerer — auf ein C-Atom *M. Gomberg* 3 3161.
Phenylhydrazone, Kryoskop. Verh. in *p*-Dibrombenzol *K. Auwers, G. Mann* 1 1303.
N-Phenyl-naphtazoniumhydroxyd, $C_{16}H_{13}ON_2$.
N-Phenyl-naphtophenazoniumhydroxyd, $C_{22}H_{16}ON_2$.
Phenyl-oxy-triazole, Synthese von — *H. Rupe, H. Labhardt* 1 233.
N-Phenyl-phenazoniumhydroxyd, $C_{18}H_{14}ON_2$.
Phenylurethan, $C_7H_7O_2N$.
Phloracetophenon, $C_8H_8O_4$.
Phosgen, $COCl_2$.
Phosphor, Widerleg. von Fittica's angebl. Umwandl. d. — in Arsen; quantitat. Bestimm. u. Trenn. von Arsen *Cl. Winkler* 2 1693; Darst. von arsenfreiem —, gg. d. Fittica'sche Umwandl. d. — in Arsen *E. Nölting, W. Feuerstein* 2 2684.
Phosphorige Säure, Maassanalyt. Bestimm. *O. Kühling* 3 2914.
Phosphoroxychlorid, Verwend. zur Phosphorylir. aromat. Amine *W. Autenrieth, P. Rudolph* 2 2100.
Phosphorsulfochlorid, Einw. auf aromat. Amine bei Ggw. von Alkali *W. Autenrieth, P. Rudolph* 2 2112.
Phosphorylirung: aromat. Amine *W. Autenrieth, P. Rudolph* 2 2099; d. Phenylmercaptans *W. Autenrieth, O. Hildebrand* 2 2111.
Phtalazon, $C_8H_6ON_2$.
Phtalid, $C_8H_6O_2$.
Phtaliminoketone, Umlager. in *i*-Carbostyrilderiv. *S. Gabriel, J. Colman* 2 2630.
Phtalonsäure, $C_9H_6O_5$.
Phtalsäure, $C_8H_6O_4$.
Picolin, C_6H_7N.
Picolinsäure, $C_6H_5O_2N$.
Picolylalkin, C_7H_9ON.
Pikramid, $C_6H_4O_6N_4$.
Pikrinsäure, $C_6H_3O_7N_3$.
Pikrylchlorid, $C_6H_2O_6N_3Cl$.
Pikryl-Rest, $C_6H_2O_6N_3$.
Pilocarpidin (von Harnack), $C_{10}H_{14}O_2N_2$.
Pilocarpidin (von Petit u. Polonowski), $C_{11}H_{16}O_2N_2$.
Pilocarpin, $C_{11}H_{16}O_2N_2$.
Pilocarpoësäure, $C_{11}H_{18}O_3N_2$.
Piluvinsäure, $C_8H_{14}O_3$.
Pimelinsäure, $C_7H_{12}O_4$.
Pinacolin, $C_6H_{12}O$.
Pinen, $C_{10}H_{16}$.
Pinocampholensäure, $C_{10}H_{16}O_2$.
Pinodihydrocampholenlacton, $C_{10}H_{16}O_2$.
Pinolsäure, $C_{10}H_{18}O_3$.
Pinonsäure, $C_{10}H_{16}O_3$.
Pipecolin, $C_6H_{13}N$.
Piperazin, $C_4H_{10}N_2$.
Piperidin, $C_5H_{11}N$.
Piperidon, C_5H_9ON.
Piperonal, $C_8H_6O_3$.
Piperonylsäure, $C_8H_6O_4$.
Plankton, Umwandl. in Bitumen u. Erdöl *C. Engler* 1 14.
Platanenblätter, Vork. von Pentosanen u. Methylpentosanen in d. — *J. A. Wildtsee, B. Tollens* 1 148.
Platin, Störung. elektr. Reduct. dch. — -Salze *J. Tafel* 2 2211. — -Chlorid, Einw. auf Aceton, Mesityloxyd u. Chloroform *W. Prandtl, K. A. Hofmann* 3 2981. — -Chlorür, Einw. von Kaliumplatochlorid auf Allylalkohol *E. Bülmann* 2 2196.
Platin-Kohlenstoff-Verbindungen, *E. Bülmann* 2 2196; *W. Prandtl, K. A. Hofmann* 3 2981.
Polonium, Chem. Natur d. — *F. Giesel* 2 1667; 3 3570.
Polymethylene, Verh. bei d. Oxydat. *W. Markownikoff* 2 1508.
Polypren, $C_{10}H_{16}$.
Portland-Cement, Hydratation d. — *P. Rohland* 3 2831.

Propanolquecksilbersalze, Bild., Eig., Anal., Constitut. *K. A. Hofmann. J. Sand* 1 1354.
Propiolsäure, $C_3H_2O_2$.
Propionsäure, $C_3H_6O_2$.
Propionylrest, C_3H_5O (= C_2H_5.CO.).
Propiophenon, $C_9H_{10}O$.
Propylen, C_3H_6.
Propylenglykol-quecksilbersalze, Darst., Eig., Anal., Constitut. *K. A. Hofmann, J. Sand* 2 2698.
Propyl-*ps*-nitrol, $C_3H_6O_3N_2$.
Propyl-Rest, C_3H_7.
Protocatechualdehyd, $C_7H_6O_3$.
Protocatechusäure, $C_7H_6O_4$.
Protocoll der Generalversammlung vom 14. December 3 3811.
Protocoll d. Sitzung vom 8. Januar 1 1; vom 22. Januar 1 229; vom 12. Februar 1 451; vom 26. Februar 1 609; vom 12. März 1 721; vom 26. März 1 813; vom 9. April 1 1001; vom 23. April 1 1177; vom 14. Mai 2 1421; vom 28. Mai 2 1543; vom 11. Juni 2 1699; vom 25. Juni 2 1843; vom 9. Juli 2 2013; vom 23. Juli 2 2255; vom 8. October 3 2791; vom 29. October 3 2967; vom 12. November 3 3139; vom 26. November 3 3343; vom 10. December 3 3471.
Protocoll d. Vorstands-Sitzung vom 8. Januar 1 232; vom 22. Januar 1 454; vom 9. Mai 2 1423; vom 17. Juni 2 1845; vom 20. November 3 3346.
Protopin, $C_{20}H_{19}O_5N$.
Pseudoammonium-Hydroxyde, -Cyanide u. -Sulfonsäuren, Umwandl. d. Farbbasen in — *A. Hantzsch, O. Oswald* 1 278.
Pseudo- u. Ortho-Klasse d. Terpene, Terpenalkohole, Terpenketone u. s. w. *F. W. Semmler* 2 1455.
Pulegon, $C_{10}H_{16}O$.
Purin, $C_5H_4N_4$.
Purinderivate, Quantitat. React. (Bild. von Harnstoff, Glykocoll od. Methylamin) bei d. Ureiden u. — *Ad. Jolles* 1 1216; 2 2119; Darst. von —: (Aromat. Derivv. d. Harnsäure) *F. Fischer* 2 1701; (Phenyl-9-purin) *E. Fischer, W. v. Loeben* 2, 2273; (Aethyl-9-harnsäure) *E. F. Armstrong* 2 2308; (Methyl-3-Desoxyxanthin u. Desoxyheteroxanthin) *J. Tafel, A. Weinschenk* 3 3369; (Methylir. d. Methyl-1-xanthins) *M. Krüger* 3 3665.
Purpurin, $C_{14}H_8O_5$.
i-Purpursäure, $C_8H_3O_5N_5$ (Nietzki, Petri), $C_8H_5O_6N_5$ (Borsche).
Pyrazin, $C_4H_4N_2$.
Pyrazol, $C_3H_4N_2$.
Pyrazol-Derivate, Darst. aus Azocombinatt.: d. Acetessigesters *C. Bülow* 1 187; d. Diacetbernsteinsäureesters *ders.* 3 3266; *C. Bülow, A. Schlesinger* 3 3362; vgl. *F. Stolz* 1 262.
i-Pyrazolderivate, Ueb. d. sog. — (von Bülow u. Schlesinger, B. 32, 2880) *F. Stolz* 1 262; vgl. *C. Bülow* 3 3266.
Pyrazolin, $C_3H_6N_2$.
Pyrazolon, $C_3H_4ON_2$.
Pyrazolreihe, Indogenide d. — *J. Tambor* 1 864.
Pyren, $C_{16}H_{10}$.
Pyridazin, $C_4H_4N_2$.
Pyridazinon, $C_4H_6ON_2$.
Pyridin, C_5H_5N.
Pyridinbasen, Isolir. aus russ. Erdöl *G. W. Chlopin* 3 2837.
Pyridincarbonsäuren, Darst. aus Pyridinbasen d. Steinkohlentheers *A. Pinner* 1 1225; vgl. *A. Ladenburg, K. Scholtze* 1 1081.
Pyridin-Reihe, Untersuch. in d. — II. Einw. von K-Sulfhydrat u. K-Sulfid auf α-Chlorpyridin u. γ-Chlor-α,α'-lutidin *W. Marckwald, W. Klemm, H. Trubert* 2 1556.
Pyridon, C_5H_5ON.
Pyrimidin, $C_4H_4N_2$.

Pyrithiazinon, $C_5H_4ON_2S$.
Pyrocinchonsäure, $C_5H_8O_4$.
Pyron, $C_5H_4O_2$.
Pyrrol, C_4H_5N.
Pyrrolidin, C_4H_9N.
Pyrrolidon, C_4H_7ON.
Pyrrolidone, Elektrolyt. Reduct. von Succinimiden zu — *J. Tafel, M. Stern* 2 2224.
Pyrrolin, C_4H_7N.
Pyrrolon, C_4H_5ON.

Q.

Quecksilber-Brom-Rhodanid, Bild., Eig., Anal. *A. Rosenheim, R. Cohn* 1 1112. — -Chlorid, Einw. auf Hydroxylamin *G. v. Knorre, K. Arndt* 1 41. — -Nitrit, Constitut. u. Leitfähigk. *M. Schuemann* 1 528 Anm. — -Oxyd, Einw. von — u. Alkali auf Aethyl-, Propyl-, Allyl-, Butyl-, Amyl-Alkohol, Stärke, Rohrzucker, Cellulose *K. A. Hofmann* 1 1330. — -Oxydul, Einw. auf Jodoform *K. A. Hofmann* 1 1334. — -Rhodanid, Ueberf. in Halogen-Rhodanide, Bild., Eig., Anal., Constitut. von Doppelrhodaniden *A. Rosenheim, R. Cohn* 1 1112.
Quecksilbersalze — von Ketonsäuren u. Umwandl. ders. in Hg-Ketonsäuren *H. Ley* 1 1010; Einw. auf aliphat. Alkohole, Cellulose, Stärke, Zucker *K. A. Hofmann* 1 1328; Verh. gg. Olefine (Aethylen) *K. A. Hofmann, J. Sand* 1 1340; Einw.: von Propylen u. Butylen auf — *dies.* 1 1353; von Allylalkohol *J. Sand, K. A. Hofmann* 1 1358; von Allylalkohol u. Aethylen *E. Bülmann* 2 1641; Verbb. von Aethylen u. Allylalkohol mit — *K. A. Hofmann, J. Sand* 2 2692.

R.

Racemie, Spalt. racem. Verbb. in d. act. Componenten (Entgegn. an E. Fischer) *W. Marckwald*, 3 *A. Mc Kenzie* 1 208; Nachweis d. racem. Natur einiger Salze d. *d*- u. *l*-Weinsäure, Traubensäure, Pyroweinsäure; racem. Natur d. Tropasäure u. synthet. Mandelsäure *J. Schlossberg* 1 1082; Spalt. racem. Aminosäuren in d. opt.-act. Componenten. III. Mittheil. (Leucin, Derivv. d. *α*-Amino *α*-capronsäure) *E. Fischer* 2 2370; IV. (Phenylalanin, *α*-Aminobuttersäure) *E. Fischer, A. Mouneyrat* 2 2383; Spalt.: d. synthet. *α*-Methyl-*α'*-phenylpiperidine *M. Scholtz, H. Müller* 3 2842; d. racem. *α*-Brompropionsäure *L. Homberg* 3 3354; d. racem. *α*-Aethylpiperidins *H. Frese* 3 3483; d. racem. Cineolsäure *H. Rupe, M. Rous* 3 3541; vgl. a. unt. Optische Activität.
Radioactivität, Darst. von radioact. Ba *B. v. Lengyel* 1 1237; radioact. Ba u. Polonium *F. Giesel* 2 1665; radioact. Blei u. radioact. seltene Erden *K. A. Hofmann, E. Strauss* 3 3126; vgl. dageg. *F. Giesel* 3 3569.
Radium, Gg. d. Existenz d. —, Herstell. von radioact. Ba aus gewöhnl. Ba *B. v. Lengyel* 1 1237; Wirk. d. —-Strahlen auf organ. Stoffe (Haut, Papier etc.) *F. Giesel* 3 3570.
Reactionsgeschwindigkeit zw. tert. Aminen u. Bromcyan, Vergl. mit d. Wirk. d. Bromalkyle *J. v. Braun* 2 1441.
Reduction, Verwend. von Zinkstaub u. conc. Jodwasserstoffsäure als —-Mittel *R. Willstätter* 1 368; elektrolyt. — schwer reducirbar. Substst. in schwefelsaurer Lsg. *J. Tafel* 2 2209; elektrolyt. — von Succiniminen zu Pyrrolidonen *J. Tafel, M. Stern* 2 2224; elektrolyt. —: von Methyl-3-xanthin u. Heteroxanthin *J. Tafel, A. Weinschenk* 3 3369; von Methyluracil *dies.* 3 3378; von Barbitursäure *dies.* 3 3383.
Resacetophenon, $C_8H_8O_3$.

Resorcin, $C_6H_6O_2$.
Rhamnose, $C_6H_{12}O_5$.
Rhodan-Gruppe, CNS.
Rhodanwasserstoffsäure, CHNS.
Ringsysteme, Na-Acetessigestersynthese u. Vierring.-Bild. mittels Na-Aethylats *A. Michael* 3 3731; Systematik u. Nomenclatur bicycl. Kohlenwasserstoffe *A. Baeyer* 3 3771.
Rohrzucker, $C_{12}H_{22}O_{11}$.
Rosanilin, $C_{20}H_{21}ON_3$, symm. p-Triamino-diphenyl-*m*-tolyl-carbinol, Chlorid d. —.
Rosen, Isolir. von β-Phenyläthylalkohol aus getrocknet. — -Blättern *H. Walbaum* 2 1904; Vork. von β-Phenyläthylalkohol in d. — -Blüthen *ders.* 2 2290.
Rosenöl, Isolir. von β-Phenyläthylalkohol aus deutschem — *H. v. Soden, W. Rojahn* 2 1720; 3 3063; vgl. dageg. *H. Walbaum* 2 1904; Vork. von Nonylaldehyd, *l*-Linalool, Citral, β-Phenyläthylalkohol u. *l*-Citronellol im deutsch. — *H. Walbaum, K. Stephan* 2 2302.
Rosindon, $C_{22}H_{14}ON_2$.
Rosindulin, $C_{22}H_{17}ON_3$.
Rosinduline, Z. Kenntn. d. Safranine u. — *O. Fischer, E. Hepp* 2 1485.
Rubidium-Tellur-Jodat, Bild., Eig., Anal. *R. F. Weinland, H. Prause* 1 1016.

S.

Sabinen, $C_{10}H_{16}$.
Sabinenglykol, $C_{10}H_{18}O_2$.
Sabinenketon, $C_9H_{14}O$.
Sabinensäure, $C_{10}H_{16}O_3$.
Sabinol, $C_{10}H_{16}O$.
Sabinolglycerin, $C_{10}H_{18}O_3$.
Saccharin (Benzoësäuresulfinid), $C_7H_5O_3NS$.
Saccharose, $C_{12}H_{22}O_{11}$.
Sadebaumöl (Oleum Sabinae) H. Mittheil. Isolir. eines Terpens $C_{10}H_{16}$; Sabinol u. α-Tänacetogendicarbonsäure, deren Abbau u. Constitut.; Isolir. von Essigsäure, einer zweibas. Säure $C_{20}H_{30}O_5$ u. einer dreibas. Säure $C_{14}H_{16}O_8$ *E. Fromm* 1 1191; Isolir. von Sabinen aus — *F. W. Semmler* 3 1463.
Säureamide, Bild. *N*-substituirt. — aus Imidoäthern *W. Wislicenus, M. Goldschmidt* 2 1468.
Säureanhydride, Reindarst. d. hochmol. — $(C_nH_{2n-1}O)_2O$. *F. Krafft, W. Rosing* 3 3576.
Säureester, Ueb. — -Bild. in d. Phtalsäure-Gruppe *C. Graebe* 2 2026; Theor. üb. Bild. u. Spalt. *H. Euler* 3 3203.
Säuren, Darst. aromat. Aldehyde aus d. zugehörig. — mittels Hydrazin *Th. Curtius* 2 2559; Oxydat. einig. höherer, ungesättig. Fett- — dch. d. Caro'sche Reag. *A. Albitzky* 3 2409; Polymerisationsprodd. ungesätt. — (Dicrotonsäure) *H. v. Pechmann* 3 3323; Derivv. hochmol. ungesättigt. Carbonsäuren *F. Krafft, F. Tritschler* 3 3580.
Safranin, $C_{18}H_{16}ON_4$.
Safranine, Bildungsreactt. d. — *D. Hardin* 1 1212; z. Kennt. d. — u. Rosinduline *O. Fischer, E. Hepp* 2 1485; Constitut. d. — u. ihrer Salze (Entgegn. an Jaubert) *F. Kehrmann, H. Wolff* 2 1543.
Salep-Pulver, Vork. von Pentosanen im — *J. A. Widtsoe, B. Tollens* 1 118.
Salicylaldehyd, $C_7H_6O_2$.
Salicylsäure, $C_7H_6O_3$.
Saligenin, $C_7H_8O_2$.
Salpetersäure, Bestimm. neben u. Bild. aus Hydroxylamin *G. v. Knorre, K. Arndt* 1 34; Constitut. *J. W. Brühl* 1 128.
Salpetrige Säure, Bild. aus Hydroxylamin *G. v. Knorre, K. Arndt* 1 30; Bestimm. minimaler Mengen mittels Sulfanilsäure + Amino-1-naphtol-8-disulfosäure-4.6 *H. Erdmann* 1 210; Diazotirungsprocess u.

— —; Leitfähigk., Affinitätsconstante d. Na-Salzes u. d. freien Säure *M. Schümann* 1 527, 532; Einw. auf α-Naphrochinon *J. Schmidt* 1 543; Einw. auf cycl. β-Ketoncarbonsäureester *W. Dieckmann* 1 579; *W. Dieckmann, A. Graeneveld* 1 599; Bedeut. d. Nitrit-Nachweises im Trinkwasser; Nachweis mittels Guajacol od. Kreosot *L. Spiegel* 1 639; Verh. d. Nitrite sec. u. tert. Amine in d. Wärme *A. Lachman* 1 1036; hygien. Bedeut. d. Nitrite im Trinkwasser *Ed. Schaer* 1 1232; Umwandl. von Maleïnsäure in Fumarsäure dch. — *J. Schmidt* 3 3241; Einw. auf α- u. β-Naphtol *ders.* 3 3244; auf Chinone *ders.* 3 3246; auf Phenanthren *ders.* 3 3251.

Samarium, Abscheid. aus Monazit mittels K-Dichromat *W. Muthmann, R. Böhm* 1 49.

Samarskit, Radioact. Blei u. seltene Erden aus — *K. A. Hofmann, E. Strauss* 3 3131.

Sandmeyer'sche Reaction, Aufklär. d. —; Darst. von Nitrokörpern, Bild. von Azoverbb. bei d. — — *A. Hantzsch, J. W. Blagden* 2 2544.

Sanguinarin, $C_{20}H_{15}O_4N$.

Sauerstoff, Sdp. *A. Ladenburg, C. Krügel* 1 638; Vierwerthigk. d. — im H_2O_2 *J. W. Brühl* 2 1709; — als Basis d. Atomgeww. *H. Landolt, W. Ostwald, K. Seubert* 2 1877; Atomwärme *St. Meyer* 2 1919; geg. d. Vierwerthigk. d. — im H_2O_2 *A. Baeyer, V. Villiger* 3 3392. — Activir. d. —. Oxydat. wss. Arylhydroxylaminlsgg. dch. d. — d. Luft; Activir. d. — dch. Arylhydroxylamine; Verwend. alkal. Phenylhydroxylaminlsgg. zur Absorpt. von — *E. Bamberger* 1 113; vgl. *E. Bamberger, F. Brady* 1 271; *E. Bamberger* 1 1419; Autoxydat. d. Terpentinöls u. einig., and., ungesätt. Verbb. *C. Engler* 1 1090; Vorgänge bei d. Autoxydation *C. Engler, J. Weissberg* 1 1097; Demonstrat. d. Bild. von H_2O_2 u. and. Superoxyden als Prodd. direct. Oxydat. *C. Engler* 1 1109; Verh. d. Cobaltocyankaliums u. d. Chromoverbb. gg. —-Gas *W. Manchot, J. Herzog* 2 1742; Oxydat.: d. p-Oxy-dibrombenzaldehyd-phenylhydrazons mit Luft — *H. Bille* 2 2296; d. *N*-Benzyl-hydroxylamins *E. Bamberger, R. Szolayski* 3 3193.

Schiff'sche Basen, Stereoisom. — *A. Eibner, F. Peltzer* 3 3460.

Schleimsäure, $C_6H_{10}O_8$.

Schmelzpunkt, Aender. d. Temp. beim Erstarren geschm. organ. Körper *B. Pawlewski* 3 3727.

Schmieröle, Zers. viscöser Körper (—) dch. Destillat. unter Druck *G. Krämer, A. Spilker* 2 2265.

Schwefel, Dampfdichte *O. Bleier, L. Kohn* 1 50; *C. Schall* 1 484; —haltig. Verbb. aus p-Aminophenol u. Oxyazobenzol *C. Ris* 1 796; Nicht-Existenz asymm. Derivv. d. vierwerthig. — *D. Strömholm* 1 823; gefärbt. —-Verbb. d. Diphenyl- u. Triphenyl-Methanreihe, chromophor. Eig. d. — *R. Meyer* 2 2570, 2575; *R. Meyer, J. Szanecki* 2 2577; Einw. auf Chinolin u. Acridin *A. Edinger* 3 3769.

Schwefelsäure, Verwend. d. Ester als Alkylirungsmittel *F. Ullmann, E. Naef* 2 2471; *F. Ullmann, P. Wenner* 2 2476; *F. Kehrmann, M. Silberstein* 3 3304; *A. Baeyer, V. Villiger* 3 3388.

Schwefelwasserstoff, Einw. auf Bleisuperoxyd *L. Vanino, O. Hauser* 1 623; Sdp.; Schmp. *A. Ladenburg, C. Krügel* 1 638; App. zur Darst. von —-Gas u. —-Wasser *Cl. Winkler* 1 1040.

Schweflige Säure, Reduct. zu hydroschwefliger Säure *A. Bernthsen, M. Bazlen* 1 128.

Schwerbenzol, Abscheid. von Inden

u. Cumaron aus — *G. Krämer, A. Spilker* 2 2261.

Seetang, Darst. von Fucose aus —: Nachweis von Pentosanen u. Methylpentosanen im — *J. A. Widtsoe, B. Tollens* 1 141, 148.

Seifen, Einw. d. Wassers auf Heptylamin — *F. Krafft, R. Funcke* 3 3210.

Selbsterwärmung von Pflanzen, Chem. Natur d. — *M. Hahn* 3 3555.

Selen, Darst. von Selencyankalium u. Cyantriselenid; Verh. d. letzt. gg. organ. Substanzen *W. Muthmann, E. Schröder* 2 1769.

Selensäure, Ein., Löslichk. d. Na-Salzes u. seines Hydrats *R. Funk* 3697.

Seltene Erden, Bemerkk. z. Abhandl. d. HHrn. *H. du Bois u. O. Liebknecht*: Mol. Susceptibilität d. Salze — — *St. Meyer* 1 320; Entgegn. an St. Meyer *H. du Bois, O. Liebknecht* 1 975; radioact. Blei u. radioact. —; Darst. aus Bröggerit, Cleveit u. Samarskit *K. A. Hofmann, E. Strauss* 3 3126; vgl. dagegen *F. Giesel* 3 3569.

Semicarbazid, CH_5ON_3.

Silicium, Trennung von Mo u. V; Bestimm. in Silicovanadinmolybdaten *C. Friedheim, C. Castendyck* 2 1616; Verbb. mit Bor *H. Moissan, A. Stock* 2 2125.

Silicomolybdänsäure, Einw. von norm. Ammoniumvanadat auf d. NH_4-Salz d. — *C. Friedheim, C. Castendyck* 2 1613.

Silicovanadinmolybdänsäure, Bild., Eig., Anal. von Salzen *C. Friedheim, C. Castendyck* 2 1611.

Skatol, C_9H_9N.

Sorbinose, $C_6H_{12}O_6$.

Sorbinsäure, $C_6H_8O_2$.

Sorbose, $C_6H_{12}O_6$.

Spaltpilzgährungen, Einw. d. Bacill. lactis aërogenes auf Milchzucker, Mannit, Glucose u. Galactose *O. Emmerling* 2 2477.

Spectrochemie, Vertheidig. d. spectrochem. Methoden gg. Hantzsch *J. W. Brühl* 1 122.

Spec. Gewicht, Werth d. —; Bestimm. bei d. Fractionir. von Gemischen seltener Erden *W. Muthmann, R. Böhm* 1 47.

Spirocyclane, Definit. *A. Baeyer* 3 3771.

Stärke, Einw. von methylalkoh. Kali u. HgO *K. A. Hofmann* 1 1333.

Stearinsäure, $C_{18}H_{36}O_2$.

Stereochemie, Einfl. d. Radicale bei d. Bild. von Oxytriazol- u. Oxydiazolon-Ringen *H. Trapp, H. Labhardt* 1 294; Einfl. von *o*-Substituenten auf d. Ueberf. von Anilinen in Chinone, Ammoniumverbb. *E. Fischer, A. Windaus* 1 345; stereochem. Beobachtt. üb. d. Verh. von Phtalylchlorid gg. aromat. Amine *E. Wedekind* 1 426; Einfl. d. Zahl u. Stell. d. Substituenten, d. Temp., d. H- u. Cl-Ionen, d. Lösungsmittel auf die Umlager. von Bromdiazoniumchloriden in Chlordiazoniumbromide *A. Hantzsch, J. S. Shaffe* 1 506; raumisomere Formen d. Citrals *F. Tiemann, M. Kerschbaum* 1 877; Umwandl. von Pyrocinchonsäureanhydrid in d. fumaroid. Form d. Pyrocinchonsäure *E. Molinari* 1 1408; stereoisom. α-Methyl-α'-phenyl-piperidine *M. Scholtz, H. Müller* 3 2812; Umwandl. von Maleïnsäure in Fumarsäure dch. N_2O_3 *J. Schmidt* 3 3241; stereoisom. Schiff'sche Basen *A. Ebner, F. Peltzer* 3 3460; — d. beid. Crotonsäuren, Anlager. von Diazomethan an stereoisomer. Dicarbonsäuren *H. v. Pechmann, E. Burkard* 3 3590, 3594, 3597; Dibenzoyl-Maleïnsäure- u. Fumarsäure-Ester *C. Paal, H. Schulze* 3 3781; stereoisom. *symm.* Dibenzoyläthylene *dies.* 3 3795; — d. Stick-

stoffs, *asymm.* Stickstoff *J. A. Le Bel* 1 1003; fünfwerthig. Stickstoffatom *A. Lachman* 1 1035; vgl. *W. Vaubel* 2 1713.

Stickstoff, Bild. von — u. —-Oxyden aus Hydroxylamin *G. v. Knorre, K. Arndt* 1 30; Asymm. d. 5-werthig. — *J. A. Le Bel* 1 1003; Umstände, w. für d. 5-Werthigk. d. — maassgebend sind (Einfl. d. Temp., negat. Radicale etc.) *A. Lachman* 1 1035; Bedingg. d. Fünfwerthigk. d. — *W. Vaubel* 2 1713. —-Chloride u. -Bromide, Halogenirt. Aniline u. Anilide *F. D. Chattaway, K. J. Orton* 2 2396; substituirt. — aus *o*-, *m*- u. *p*-Nitroacetanilid *F. D. Chattaway, K. J. Orton, R. C. Evans* 3 3057. —-Oxyd, Sdp., Schmp. *A. Ladenburg, C. Krügel* 1 639. —-Oxydul, Bild. aus Hydroxylamin *G. v. Knorre, K. Arndt* 1 30. —-Trioxyd s. Salpetrige Säure.

Stickstoffwasserstoffsäure, Ueberf. d. Ag-Salzes in Triazojodid *A. Hantzsch* 1 522.

Stilbazol, $C_{13}H_{11}N$.

Stilbazolin, $C_{13}H_{13}N$.

Stilben, $C_{14}H_{12}$.

Stromausbeute, Curven d. — bei elektrolyt. Reductt. *J. Tafel* 2 2221.

Strophantidin, $C_{27}H_{38}O_7$.

ε-Strophantidin, $C_{23}H_{40}O_6$.

Strophantidinsäure, $C_{27}H_{42}O_9$.

Strophantidinsäurelacton, $C_{27}H_{38}O_7$.

Strophantin, $C_{40}H_{66}O_{19}$.

ε-Strophantin, $C_{40}H_{60}O_{16}$.

Strophantobiose, $C_{12}H_{22}O_{10}$.

Strophantsäure, $C_{27}H_{38}O_9$.

Strophantus-Glykoside, Ursprung u. gegenseit. Beziehh. d. — *F. Feist* 2 2063.

Strychnin, $C_{21}H_{22}O_2N_2$.

Styrol, C_8H_8.

Styryl-Radical[1]), C_8H_7 (= $C_6H_5 . CH : CH$ -).

Suberon, C_7H_{12}.

Suberon, $C_7H_{12}O$.

Sublimir-Apparat f. Sublim. im Vacuum *C. N. Rüber* 2 1655.

Succinimid, $C_4H_5O_2N$.

Succinimide, Elektrolyt. Reduct. zu Pyrrolidonen *J. Tafel, M. Stern* 2 2224.

Succinyloberusteinsäure, $C_8H_8O_6$.

Sulfanilsäure, $C_6H_7O_3NS$.

Sulfine, Darst., Eig., Anal. von Sulfin- u. Thetin-Verbb., Löslichk. d. Sulfiniumchlorid-Platindoppelsalze *D. Strömholm* 1 823, 835.

Sulfitcellulose, Bild. von *p*-Cymol bei d. Darst. von — aus Tannenholz *P. Klason* 2 2343.

Sulfogruppe, SO_3H. — Abspalt. deh. reducirende Agentien (aus *p*-Sulfozimmtsäure) *F. J. Moore* 2 2014.

Sulfoharnstoff, CH_4N_2S.

Sulfoharnstoffe vgl. u. Thioharnstoffe.

Sulfomonopersäure, Bezeichn. d. Caro'schen Säure als — *A. Baeyer, V. Villiger* 2 2480.

Sulfonal, $C_7H_{16}O_4S_2$.

Sulfone, Mercaptole u. — d. Diketone *Th. Posner* 3 2983.

Sulfophosphorylirung aromat. Amine *W. Autenrieth, P. Rudolph* 2 2112.

Sulfosäuren, Isolir. d. Vacuumdestillat. *F. Krafft, W. Wilke* 3 3207.

Super- s. Hyper-.

Susceptibilität, Bemerkk. zur Abhandl. d. HHrn. H. du Bois u. O. Liebknecht: Mol. — d. Salze seltener Erden *St. Meyer* 1 320; mol. — paramagnet. Salze d. Eisen-Gruppe *O. Liebknecht, A. P. Wills*

[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.

1 443; mol. — d. Salze seltener Erden (Entgegn. an St. Meyer) *H. du Bois, O. Liebknecht* 1 975.

T.

Talg, Verseif. mittels Kalk u. kaust. Soda, Acetyl-, Hehner- u. Verseifungs-Zahlen d. partiell verseiften Prodd. *J. Lewkowitsch* 1 94.

Talonsäure, $C_6H_{12}O_7$.

Tanacetogendicarbonsäure, $C_9H_{14}O_4$.

Tanaceton, $C_{10}H_{16}O$.

Tanacetylalkohol, $C_{10}H_{18}O$.

Tannenholz, Aether. Oel (*p*-Cymol) aus — *P. Klason* 2 2343.

Tartronsäure, $C_3H_4O_5$.

Tautomerie s. Optische Activität, Racemie u. Stereochemie.

Tectochrysin, $C_{16}H_{12}O_4$.

Tellursäure, Verbb. mit Jodaten *R. F. Weinland, H. Prause* 1 1015; Eig. d. Na-Salzes *R. Funk* 3 3698.

Temperaturen, Mess. tiefer — *A. Ladenburg, C. Krügel* 1 637; Aender. d. — beim Erstarren geschmolz. organ. Körper *B. Pawlewski* 3 3727.

Teraconsäure, $C_7H_{10}O_4$.

Terephtalsäure, $C_8H_6O_4$.

Terpene, Pseudo- u. Ortho-Klasse d. —, Terpenalkohole, Terpenketone u. s. w. *F. W. Semmler* 2 1455.

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

Terpentinöl, Autoxydat. *C. Engler* 1 1090; Darst. von *act.* u. *inact.* Pinonsäure aus französ. — *F. Tiemann, M. Kerschbaum* 2 2662.

Tesla-Ströme, Leucht. von Dämpfen aromat. Verbb. unt. d. Einfl. d. — *H. Kauffmann* 2 1725.

Tetrahydropyranoxime, Doppelverbb. d. — mit Lösungsmitteln *P. Petrenko-Kritschenko* 1 744.

Tetrasulfone, Beweglichk. d. H-Atome in d. Di-, Tri- u. — *A. Kötz* 1 1124.

Tetrathionsäure, Bild. d. Na-Salzes bei d. Einw. von H_2O_2 auf Na-Thiosulfat *A. Nabl* 3 3554.

Tetrazin, $C_2H_2N_4$.

Tetrazine, Umwandl. in Triazole *M. Busch, C. Heinrichs* 1 455.

Tetrazol, CH_2N_4.

Tetrazole, Bild. aus Aminoguanidinen *M. Busch, P. Bauer* 1 1061.

Tetrazone, Bild. aus Nitrobenzalhydrazinen *Th. Curtius, A. Lublin* 2 2461.

Tetroxan, $C_4H_8O_4$.

Thebain, $C_{19}H_{21}O_3N$.

Thebaol, $C_{16}H_{14}O_3$.

Thebenin, $C_{19}H_{19}O_3N$.

Thebenol, $C_{17}H_{14}O_3$.

Theer, Vork. homologer Cumarone im — *R. Störmer, J. Boes* 3 3013; quantitat. Reactt. zur Unterscheid. d. Petroleum- u. Braunkohlentheer-Peche von d. pechartig. Rückständen d. Fettdestillat. *D. Holde, J. Marcusson* 3 3171.

Theobromin, $C_7H_8O_2N_4$.

Theophyllin, $C_7H_8O_2N_4$.

Thetine, Darst., Eig., Anal. von Sulfin- u. —-Verbb. *D. Stroemholm* 1 823.

Thiazol, C_3H_3NS.

Thiazolin, C_3H_5NS.

Thiazoline aus α- und β-Naphtoësäure-, sowie *p*-Brombenzoësäure-Thiamid *F. Saulmann* 2 2634.

Thioacridon, $C_{13}H_9NS$.

Thiobiazolon, $C_2H_2ON_2S$.

Thiocarbanilid, $C_{13}H_{12}N_2S$.

Thiodiphenylamin, $C_{12}H_9NS$.

Thiofluorescein, von Gattermann $C_{20}H_{12}O_3S_2$, von Wyler $C_{20}H_{12}O_4S$.

Thioharnstoff, CH_4N_2S.

Thioharnstoffe, Einw. von Hydrazin *M. Busch, P. Bauer* 1 1058; Darst. mittels H_2O_2 *J. v. Braun* 2 2726; isom. Acetyl- — d. Naphtalinreihe *A. Hugershoff, W. Chr. König* 3 3029; Verh. ders. gg. Natronlauge *dies.* 3 3033.

Thiohydantoïn, $C_3H_4ON_2S$.
Thiohydantoïnsäure, $C_3H_6O_2N_2S$.
Thiolutidon, C_7H_9NS.
Thionin, $C_{12}H_{11}ON_3S$.
Thioningruppe, Farbstoffe d. — *F. Kehrmann, W. Schaposchnikoff* 3 3291.
Thiophen, C_4H_4S.
Thiopyridon, C_5H_5NS.
Thiopyrin, $C_{11}H_{12}N_2S$.
Thiorosindon, $C_{12}H_{11}N_2S$.
Thiosemicarbazid, CH_5N_3S.
Thiosulfate, Einw. von H_2O_2 *A. Nabl* 3 3093; Berichtig. hierzu *ders.* 3 3554.
Thorium, Leuchten von Cer—— Mischungen im Wehnelt-Bogen *H. Thiele* 1 185; Bild., Eig., Anal. von Oxy-Chloriden u. -Bromiden d. Tetra-Chloride u. -Bromids, sowie von Salzen d. Thoriumchlorid-Chlorwasserstoffsäure u. d. Thoriumbromid-Bromwasserstoffsäure *A. Rosenheim, J. Schilling* 1 977; Nachweis von Yt u. Gd in —-Präparaten dch. d. Lumineszenz-Spectrum *W. Muthmann, E. Baur* 2 1760; Isolir. radioact. — aus Bröggerit, Cleveït u. Samarskit, inact. — aus Euxenit *K. A. Hofmann, E. Strauss* 3 3128. —Doppelnitrate d. vierwerthig. Cers u. — *R. J. Meyer, R. Jacoby* 2 2135. —-Nitrat, Untersuch. d. säufl. —; Nachweis von Gd_2O_3 u. Y_2O_3 *W. Muthmann, E. Baur* 2 2028.
Thran, Bild. von Erdöl aus — *C. Engler* 1 10.
Thujamenthon, $C_{10}H_{18}O$.
Thujen, $C_{10}H_{16}$.
Thujon, $C_{10}H_{16}O$.
Thymol, $C_{10}H_{14}O$.
Toluchinolin, $C_{10}H_9N$.
Toluchinolon, $C_{10}H_9ON$.
Toluidin, C_7H_9N.
Toluol, C_7H_8.
Toluylsäure, $C_8H_8O_2$.
Tolyl-Gruppe, C_7H_7 (= $CH_3.C_6H_4$.).
Tolypyrin, $C_{13}H_{14}ON_2$.
Torfgras, Vork. von Pentosanen u. Methylpentosanen im — *J. A. Widtsoe, B. Tollens* 1 148.
Traganth, Vork. von Pentosanen im —; Hydrolyse versch. —-Sorten; Isolir. von Arabinose, Xylose u. Fucose *J. Widtsoe, B. Tollens* 1 132; Eig., Anal. versch. —-Sorten; Bild. von Schleimsäure, Galactose, Furfurol u. Arabinose; Hydrolyse; Einw. von Kali; Bassorin u. Oxybassorin *A. Hilger, W. E. Dreyfus* 1 1178.
Traubensäure, $C_4H_6O_6$.
Traubenzucker, $C_6H_{12}O_6$.
Triacetonamin, $C_9H_{17}ON$.
Triazan, N_3H_5 (= $H_2N.NH.NH_2$). — Derivv. d. — *A. Wohl* 2 2759; Derivv. d. *cyclo*-— *H. Voswinckel* 3 2793.
Triazo-Gruppe = $.N<\overset{N}{\underset{N}{\vdots}}$.
Triazojodid, (Jodstickstoff N_3J) Bild., Eig., Anal. *A. Hantzsch* 1 522.
Triazol, $C_2H_3N_3$.
Triazole, Umwandl. von Tetrazinen in — *M. Busch, C. Heinrichs* 1 455; Bild. aus Aminoguanidinen *M. Busch, P. Bauer* 1 1060.
Triazo-(Diazoimino)-Verbindungen, Darst. mittels Hydroxylamin, bezw. dessen Disulfo- od. Monosulfo-Säure; osmophore Eigg. *H. Rupe, K. v. Majewski* 3 3401, 3408.
Tribenzoylenbenzol, $C_{27}H_{12}O_3$.
Triborsilicium, Bild., Eig., Anal. *H. Moissan, A. Stock* 2 2125.
Tricarballylsäure, $C_6H_8O_6$.
Triglyceride, Verseif. d. —; Bild. von Mono- u. Di-Glyceriden aus — *J. Lewkowitsch* 1 89.
Trimercuriessigsäure, $C_2H_2O_4Hg_3$.
Trimesinsäure, $C_9H_6O_6$.
Trimethylen, C_3H_6.
Trinkwasser, Nachweis von Nitriten im — mittels Sulfanilsäure + Amino-1-naphtol-8-disulfosäure-4.6 *H. Erd-*

mann **1** 213; Bedeut. d. Nitrit-Nachweises im — *L. Spiegel* **1** 639; hygien. Bedeut. d. Nitrite im — *Ed. Schaer* **1** 1230.

Trioxin, $C_3H_6O_3$.

Trioxymethylen, $C_3H_6O_3$.

Tripersulfosäure, $[H_2S_2O_8]_3$, Bild., Eig., Uebergang in Trisulfopersäure u. Caro'sche Säure *A. Bach* **3** 3116.

Triphenylmethan-Derivate, Darst. gefärbt. Diphenyl- u. — — *R. Meyer* **2** 2570; *R. Meyer, J. Szanecki* **2** 2577.

Triphenylmethanfarbstoffe, Salze u. Basen d. — *A. Hantzsch* **1** 752; gefärbte Rosanilinbase (Entgegn. an v. Georgievicz) *H. Weil* **3** 3141.

Trisdiketohydrinden, $C_{27}H_{14}O_6$.

Trisulfopersäure, $[H_2SO_5]_3$, Bild., Verh., Constitut., Uebergang in Sulfomonopersäure *A. Bach* **3** 3117.

Tropan, s. $C_8H_{15}N$, Hydrotropidin.

Tropasäure $C_9H_{10}O_3$.

Tropidin, $C_8H_{13}N$.

Tropin, $C_8H_{15}ON$.

Tropingruppe, Ketone d. — XIII. Mittheil.: Oxymethylentropinon *R. Willstätter, F. Iglauer* **1** 359; XIV. Alkalisalze von Aminoketonen *R. Willstätter, A. Bode* **1** 411; XV. Reduct. von Tropinon zu Tropin u. Tropan *R. Willstätter, F. Iglauer* **1** 1170; Spaltbark. von Verbb. d. — in d. opt.-act. Componenten *R. Willstätter, A. Bode* **1** 416.

Tropinon, $C_8H_{13}ON$.

Tropinsäure, $C_8H_{13}O_4N$.

Truxen, C_9H_6.

Truxillsäuren, s. u. $C_9H_8O_2$.

Truxon, C_9H_6O.

U.

Ueber- s. Hyper-.

Undecolsäure, $C_{11}H_{18}O_2$.

Undecylensäure, $C_{11}H_{20}O_2$.

Unterchlorige Säure, Einw. auf tert. Amine *R. Willstätter, F. Iglauer* **2** 1636; Einw. auf prim. aromat. — *W. Meigen, W. Normann* **2** 3711.

Untersalpetrige Säure, Umwandl. in Hydrazin *Frhr. v. Brackel* **2** 2115.

Uracil, $C_4H_4O_2N_2$.

Uramil, $C_4H_5O_3N_3$.

Uramino-Gruppe, CH_3ON_3 (= $NH_2.CO.NH.$).

Uran.— -Nitrat, Darst. von radioact. Baryum aus käufl. — *F. Giesel* **2** 1665. — -Oxyduloxyd, Vork. von radioact. — im Bröggerit, Cleveit, Uranglimmer, Samarskit, Euxenit u. in d. Pechblende *K. A. Hofmann, E. Strauss* **3** 3127.

Uranglimmer, Radioact. Ba, Bi, Pb u. Ur aus — *K. A. Hofmann, E. Strauss* **3** 3130.

Uranpecherz, Darst. von radioact. Blei aus — *K. A. Hofmann, E. Strauss* **3** 3128.

Uranylsalze, Constitut., Leitfähigk. d. Nitrats *H. Ley* **2** 2650.

Urazin, $C_2H_4O_2N_4$.

Urazol, $C_2H_3O_2N_3$.

Ureide, Quantitat. React. (Bild. von Harnstoff, Glykocoll od. Methylamin) bei d. — u. Purinderivv. *Ad. Jolles* **1** 1246; **2** 2119.

Urethyl, Bezeichn. d. Gruppe .NH. $CO_2C_2H_5$ als — *E. Mohr* **1** 1118.

V.

Vacuum-Destillation, Isolir. von Sulfosäuren dch. — *F. Krafft, H. Wilke* **3** 3207.

Vacuum-Sublimierapparat, *G. N. Rüber* **2** 1655.

Valeriansäure, $C_5H_{10}O_2$.

Vanadin, Trenn. von Si u. Mo; Bestimm. in Silicovanadinmolybdaten *C. Friedheim, C. Castendyck* **2** 1616.

Vanadinsäure, Bestimm. d. Hydroxylamins mittels — *G. v. Knorre, K. Arndt* **1** 38; Einw. d. norm. NH_4-Salzes auf Ammoniumsilico-

vanadat *C. Friedheim, C. Custendyck* 2 1613.
Vanillin, $C_8H_8O_3$.
Vesuvin s. Bismarckbraun.
Verbena-Oel, Gehalt an Citral *F. Tiemann, M. Kerschbaum* 1 884; aldehyd. Bestandtbth. d. — u. Verbenon, Eig. versch. — -Sorten *M. Kerschbaum* 1 885.
Verbenon, $C_{10}H_{16}O$.
Verkettungen, Studien üb. —. XLII. Phenoxypropionsäuren u. Derivv. *C. A. Bischoff* 1 924; XLIII. Phenoxy-Buttersäure, -*i*-Buttersäure, -*i*-Valeriansäure u. deren Ester *ders.* 1 931; XLIV. Na-Kresolate u. α-Bromfettsäureester *ders.* 1 1249; XLV. Na-Xylenolate u. α-Bromfettsäureester *ders.* 1 1261; XLVI. Carvacrol-, Thymol-, *ps*-Cumenol-Natrium u. α-Bromfettsäureester *ders.* 1 1269; XLVII. Na-Naphtolate u. α-Bromfettsäureester *ders.* 1 1386; XLVIII. Guajacolderivv. *ders.* 1 1392; XLIX. Derivv. d. Oxybenzoësäureäthylester *ders.* 1 1398; L. Natriumnitrophenolate u. α-Bromfettsäureester *ders.* 2 1591; LI. Derivv. von gechlort. u. gebromt. Phenolen: Uebersicht d. quantitat. Umsetz. von Na-Verbb. einworthig. Phenole mit α-Bromfettsäureäthylestern *ders.* 2 1603; LII. Derivv. d. Brenzcatechins *ders.* 2 1668; LIII. Derivv. d. Resorcins u. Orcins *ders.* 2 1676; LIV. Derivv. d. Hydrochinons *ders.* 2 1686.
Verseifung, Z. Theorie d. — -Processes (Stufenweise — d. Triglyceride) *J. Lewkowitsch* 1 89; — d. Acetessigesters doh. schwache Basen *H. Goldschmidt, L. Oelan* 1 1140.
Verseifungszahlen, Verwerth. z. Nachweis d. stufenweisen Verseif. d. Triglyceride *J. Lewkowitsch* 1 91.
Vidal-Schwarz, Bild. schwefelhalt. Zwischenverbb. (aus *p*-Aminophenol u. Oxyazobenzol) bei der Darst. d. — *C. Ris* 1 796.
Vinyliden-oxanilid, $C_{16}H_{12}O_2N_2$.
Vinyl-Rest, C_2H_3 (= $CH_2{:}CH$·).
Violursäure, $C_4H_3O_4N_3$.

W.

Wachs, Theoret. üb. d. Bleichen d. — *C. Engler, J. Weissberg* 1 1101.
Wanne, Pneumat. — für elektrolyt. Reductt. *J. Tafel* 2 2219.
Wasser, Dissociationswärme d. Violursäure u. d. — *R. Abegg* 1 393, 626.
Wasserstoff, Nachweis d. Bild. von H_2O_2 bei d. Verbrenn. d. — *C. Engler* 1 1109; Beweglichk. d. — -Atome in d. Disulfonen, Trisulfonen u. Tetrasulfonen *A. Kötz* 1 1120; Prodd. d. Oxydat. von nascirend. — *A. Bach* 2 1509.
Wasserstoffhyperoxyd, Einw. auf Hydroxylamin *O. v. Knorre, K. Arndt* 1 41; Bild. in wss. Arylhydroxylaminlsgg. *E. Bamberger* 1 115; Darst. d. Caro'schen Reagens mittels — *A. Baeyer, V. Villiger* 1 124; Einw. auf Fettamine *L. Mamlock, R. Wolffenstein* 1 159; Bild. aus Hyperoxyden *S. Tanatar* 1 206; Einw. auf Cotarnin *M. Freund, H. Preuss* 1 335; Einw. auf Säurechloride *L. Vanino, E. Uhlfelder* 1 1043; Demonstrat. d. Bild. d. — u. and. Hyperoxyde als Prodd. direct. Verbrenn. *C. Engler* 1 1109; Ggw. höherer Wasserstoffhyperoxyde in nach versch. Methoden dargestellt. —; Titrat. d. — mit $KMnO_4$ *A. Bach* 2 1506; Vergl. d. — mit seinen Monoacyl- u. Diacyl-Derivv., Verh. gg. $KMnO_4$ *A. Baeyer, V. Villiger* 2 1570; Constitut., Dielektricitätsconstante, Verh. gg. elektr. Wellen *J. W. Brühl* 2 1709; Bild. bei d. Einw. von Sauerstoff-Gas auf Cobalto-Cyankalium; zur Bestimm. d. — mittels Ferricyankalium *W. Manchot, J. Herzog*

2 1743; Einw. auf ungesätt. Kohlenwasserstoffe *C. F. Cross, E. J. Bevan, Th. Heiberg* 2 2015; Bild. bei d. Oxydat. d. *p*-Oxydibrombenzaldehydphenylhydrazons mit Luftsauerstoff *H. Bilte* 2 2297; Bezeichn. als Hydroperoxyd; Einw. auf Chloral, Acetaldehyd, Benzaldehyd *A. Baeyer, V. Villiger* 2 2479; Einw. von Kaliumpermanganat *dies.* 2 2488; Verwend. z. Darst. von Sulfoharnstoffen *J. v. Braun* 2 2726; Einw. auf Thiosulfate *A. Nabt* 3 3093 (Berichtig. hierzu *ders.* 3 3554); Einw. auf $KMnO_4$; Constitut. d. Verb. mit K_2O_2 *A. Bach* 3 3111; Bild. bei d. Autoxydat. d. *N*-Benzylhydroxylamins *E. Bamberger, B. Szolayski* 3 3193; Alkylir. mittels Diäthylpersulfat, Constitut. *A. Baeyer, V. Villiger* 3 3383.

Wasserstoffhyperoxyde, Bild., Eig. höherer — *A. Bach* 2 1506; gg. d. Existenz höherer — *A. Baeyer, V. Villiger* 2 2488; Existenz höherer — (Entgegn. an Armstrong, sowie Baeyer u. Villiger) *A. Bach* 3 3111.

Wasserstofftetroxyd, Bild. bei versch. Darst. d. H_2O_2, Eig. *A. Bach* 2 1506; Bild. bei d. Zers. d. Caroschen Reagens *E. Bamberger* 2 1960; Nichtexistenz d. — *A. Baeyer, V. Villiger* 2 2488.

Wasserstofftrioxyd, Existenz d. — *A. Bach* 2 1515; Nichtexistenz d. — *A. Baeyer, V. Villiger* 2 2488.

Weinsäure, $C_4H_6O_6$.

Weizenkleie, Vork. von Pentosanen in d. — *J. A. Widtsoe, B. Tollens* 1 148.

Wismuth, Vork. von radioact. — in Uranpecherz, Uranglimmer u. Samarskit *K. A. Hofmann, E. Strauss* 3 3127. — -Chlorid, Doppelsalze mit organ. Basen *O. Hauser, L. Vanino* 2 2271.

Wolframsäure, Bild., Eig., Anal., opt. Verh. complexer Salze d. — mit Weinsäure u. Aepfelsäure *A. Rosenheim, H. Itzig* 1 707; Löslichk. d. Na-Salzes; Dichte, Brechungsvermög. d. Legg. *Br. Pawlewski* 1 1223; Eig., Löslichk. d. Na-Salze *R. Funk* 3 3700.

Wurtz-Fittig'sche Synthese, Aufklär. d. —. IV. Mittheil. Brommesitylen u. Natrium, Mesitylbromid u. Natrium *M. Weiler* 1 334.

X.

Xanthin, $C_5H_4O_2N_4$.

Xanthion, $C_{13}H_8OS$.

Xanthogensäure, CH_2OS_2.

Xanthon, $C_{13}H_8O_2$.

Xylenol, $C_8H_{10}O$.

Xylidin, $C_8H_{11}N$.

Xylol, C_8H_{10}.

Xylonsäure, $C_5H_{10}O_6$.

Xylorcin, $C_8H_{10}O_2$.

Xylose, $C_5H_{10}O_5$.

Xylyl-Gruppe, C_8H_9.

Xylylsäure, $C_9H_{10}O_2$.

X-Zustand, Definit. d. — d. Benzolringes *H. Kauffmann* 2 1727.

Y.

Yttrium, Darst. von reiner Yttria aus Gadolinit-Erde mittels K-Dichromat, Atomgew., Dichte *W. Muthmann, R. Böhm* 1 45; Luminescenz-Spectren d. Yttrium-Oxyde u. d. Sulfate d. Ytererden *W. Muthmann, E. Baur* 2 1752; Nachweis von — -Erden im käufl. Thoriumnitrat *dies.* 2 2029; Abscheid. d. — -Erden aus Monazitsand *R. J. Meyer, E. Marckwald* 3 3008; Trenn. d. — -Elemente von d. Cer-Gruppe *G. P. Drossbach* 3 3508.

Z.

Zellen, Präparir. d. porösen — für elektrolyt. Reductt. *J. Tafel* 2 2216.

Zibeth, Isolir. von Skatol aus — *H. Walbaum* 2 1903.
Zimmtaldehyd, C_9H_8O.
Zimmtsäure, $C_9H_8O_2$.
Zink, Verwend. von —-Staub + conc. Jodwasserstoffsäure als Reductionsmittel *R. Willstätter* 1 369; Trenn. vom Kupfer mittels Hydrazin *P. Jannasch, K. Biedermann* 1 633.
Zinn, Trenn. von Kupfer dch. Hydrazin *P. Jannasch, K. Biedermann* 1 635.
Zucker, $C_{12}H_{22}O_{11}$.
Zuckerarten, Charakterisir. d. Zucker ried. u. höh. Reihen *A. Wohl, C. Neuberg* 3 3096; Trenn. d. Glucoronsäure u. ihres Lactons von d. — *C. Neuberg* 3 3322.
Zuckersäure, $C_6H_{10}O_8$.
Zymase, Fäll. aus Hefepreßsaft *R. Albert, Ed. Buchner* 1 266; Verh. d. Hefepreßsaftes gg. Fällungsmittel *dies.* 1 971; gg. d. Existenz. d. — *A. Macfadyen, G. Harris Morris, S. Rowland* 2 2764; — aus getödtet. Hefe *E. Buchner* 3 3307 Entgeg. an A. Macfadyen, G. H. Morris u. S. Rowland *ders.* 3 3311; einfach. Versuch z. Veranschaulich. d. — -Wirk., Abscheid. d. — aus Hefe *h. Albert* 3 3775.

BIBLIOTHÈQUE DE L'U. DE PARIS XI
ORSAY

Formelregister.

Erläuterung der Anordnung der Formeln
(Näheres s. diese Berichte 31, 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:

A, 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, Rb, 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. 31, 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,

$$H_5C_6 \quad Cl$$

$C_{13}H_{14}ON_2$. Ebenso sind die Diazoniumsalze unter der empirischen Formel der Diazoniumhydroxyde und Salze metallorganischer Radicale unter den entprechenden Hydroxyden (z. B. $C_6H_5.Hg.NO_3$ unter C_6H_6OHg) zu suchen.

☞ Verzeichniss der Abkürzungen s. S. 3908.

C_1-Gruppe.

CH_2 Verb. $(CH_2)_x$ (Polymethylen), Bild. aus Diazomethan, Eig., Anal. *E. Bamberger, F. Tschirner* **1** 959.

CH_4 Methan, Sdp. *A. Ladenburg, C. Krügel* **1** 638; Bild. bei d. Druckdestillat. viscöser Körper *G. Krämer, A. Spilker* **2** 2266.

CO Kohlenoxyd, Bild. bei d. Elektrolyse von Ketonsäuren *H. Hofer* **1** 651.

CCl_4 Tetrachlorkohlenstoff, Doppelverbb. mit Tetrahydropyronoximen *P. Petrenko-Kritschenko* **1** 745; Einw. von — u. $AlCl_3$ auf Benzol *M. Gomberg* **3** 3144.

C_1H

CHN Blausäure, Einw. von KCN auf Furalmalonsäureester *S. S. Sandelin* **1** 487; Addit. an Benzochinon *J. Thiele, J. Meisenheimer* **1** 675; Bild. bei d. Einw. wss. Natronlauge auf Nitrosobenzol *E. Bamberger* **2** 1939; Einw. von KCN auf aromat. Nitroverbb. *W. Borsche* **2** 2718. — $-NH_4$-Salz, Darst., Einw. auf Aceton *W. Gukewitsch* **2** 1900.

$CHCl_3$ Chloroform, Condensat. mit Cyanacetamid *G. Errera* **3** 2973; Einw. von Platinchlorid *W. Prandtl, K. A. Hofmann* **3** 2982.

CHJ_3 Jodoform, Einw. von Hg_2O *K. A. Hofmann* **1** 1334.

CH_2O Formaldehyd, Einw. auf *o*-Nitranilin *J. Meyer, M. Rohmer* **1** 250; Condensat. mit Brenztraubensäure u. *p*-Toluidin, bezw. *p*-Anisidin *O. Döbner, E. Bischkopff* **1** 678; Einw.: auf *m*-Tolylendiamin *F. Ullmann, E. Naef* **1** 913; auf β-Arylhydroxylamine *E. Bamberger* **1** 941; Anlager. an $\alpha\gamma$-Lutidin *O. Engels* **1** 1087; Einw.: auf Sulfone *A. Kötz* **1** 1122; auf Bromalhydrat *A. Pinner* **2** 1432; von H_2O_2 *A. Baeyer, V. Villiger* **2** 2485. — Phenylhydrazon (Formaldehydrazon), Bild. von Derivv. d. — bei d. Einw. von Diazobenzol auf Nitromethan *E. Bamberger, O. Schmidt, H. Levinstein* **2** 2043.

CH_2O_2 Ameisensäure, Neue Hydroxylaminabkömmlinge d. —; Einw. von Ameisensäureestern auf α-Alkylhydroxylamine *G. Schröter, M. Peschkes* **2** 1975; Bild. aus Furfurol *C. F. Cross, E. J. Bevan, J. F. Briggs* **3** 3137. — Methylester, Sdp., Schmp. *A. Ladenburg, C. Krügel* **1** 638.

CH_2N_2 Diazomethan, Polymerisationsprodd. d. — *A. Hantzsch, O. Silberrad* **1** 62; Bild. aus Methyl-*p*-nitrophenyl-nitrosamin (Noelting) *E. Bamberger, J. Müller* **1** 101 Anm.;

Einw.: auf Pikrylacetat *H. v. Pechmann* **1** 626; auf *β*-Arylhydroxylamine, Bild. von Polymethylen aus — *E. Bamberger, F. Tschirner* **1** 955; Einw.: auf Maleïnsäuremethylester, Croton- u. *i*-Croton-Säure *H. v. Pechmann, E. Burkard* **3** 3590; auf Acryl- u. Zimmt-Säure *dies.* **3** 3594; auf Citracon- u. Mesacon-Säure *dies.* **3** 3597.

CH_2J_2 Methylenjodid, Einw. auf *o*-, *m*- u. *p*-Xylylensulfhydrat *A. Kötz* **1** 730.

CH_3Cl Chlormethyl, Schmp. *A. Ladenburg, C. Krügel* **1** 638.

CH_4O Methylalkohol, Schmp. *A. Ladenburg, C. Krügel* **1** 638.

CH_5N Methylamin, Quantitat. Bild. aus methylirt. Purinderivv. *Ad. Jolles* **2** 2120.

CH_5N_3 Guanidin, Condensat. mit Cyanessigester *W. Traube* **1** 1371.

CH_6N_2 Methyl-hydrazin, Bild. aus *symm. N*-Dihydrotetrazin, Eig., Anal. d. Sulfats *A. Hantzsch, O. Silberrad* **1** 61, 84.

$COCl_2$ Phosgen, Einw.: auf *β*-Acyl-phenylhydrazine *H. Rupe, H. Labhardt* **1** 245; auf *N*-*o*-, *-m*-, *-p*-Acetaminobenzyl- u. *o*-Acetaminophenyl-Piperidin *B. Kühn* **3** 2900.

$CNBr$ Bromcyan, Einw.: von — u. $AlCl_3$ auf Benzolkohlenwasserstoffe u. Phenoläther *R. Scholl, W. Nörr* **1** 1052; auf tert. Amine *J. v. Braun* **2** 1438, 2728, 2734; auf Dimethyl- u. Diäthyl-Anilin *R. Scholl, W. Nörr* **2** 1550; auf Phenol u. Resorcin *dies.* **2** 1555.

I III

$CHON$ *i*-Cyansäure, Beziehh. zur Knallsäure *R. Scholl, F. Kaçer* **1** 51.

Knallsäure, Constitut., Beziehh. zur *i*-Cyansäure, Bild. von Phenylurethan aus Phenol u. Knallquecksilber *R. Scholl, F. Kaçer* **1** 51.

CHO_2Cl Chlorameisensäure (Chlorkohlensäure). — Aethylester, Einw.: auf *m*-Nitrobenzoyl-*o*-aminophenol, *o*-Methylaminophenol u. dessen *N*-Benzoylverb. *J. H. Ransom* **1** 202; auf Phenylhydrazin u. *α*-Methyl-phenyl-hydrazin *M. Busch, C. Heinrichs* **1** 458; auf Natracetessigester *L. Claisen, E. Haase* **3** 3783.

$CHNS$ Rhodanwasserstoffsäure, Bild., Eig., Anal., Constitut. von Metalldoppelrhodaniden *A. Rosenheim, R. Cohn* **1** 1111; Bild. aus d. isom. Acetyl-naphtylthioharnstoffen *A. Hugershoff, W. Chr. König* **3** 3093; Einw. von Ammoniumpersulfat *B. Pawlewski* **3** 3164.

$CHNSe$ Selencyanwasserstoff. — Kaliumsalz, Darst., Eig., Anal., Ueberf. in Cyantriselenid *W. Muthmann, E. Schröder* **2** 1766.

CHJ_3Hg_3 Quecksilberjodoform, Bild., Eig. *K. A. Hofmann* **1** 1334.

CH_3O_2N Formhydroxamsäure, Schmp., Constitut. *G. Schröter, M. Peschkes* **2** 1975.

Nitromethan, Einw. von Diazobenzol auf — *E. Bamberger, O. Schmidt, H. Levinstein* **2** 2043.

$CH_3O_3N_3$ Nitroharnstoff, Ueberf. in Semicarbazid *J. R. Bailey, S. F. Acree* **2** 1523 Anm.

CH_4ON_2 Formyl-hydrazin, Ueberf. in *symm. N*-Dihydrotetrazin *A. Hantzsch, O. Silberrad* **1** 62, 85.

Harnstoff, Condensat. mit Cyanessigsäure *W. Traube* **1** 1380, **3** 3043; quantitat. Bild.: aus Ureiden u. Purinderivv. *Ad. Jolles* **1** 1246, **2** 2119; aus Hippursäure *ders.* **3** 2834.

Imino-carbaminsäure. — Methylester, s. u. $C_2H_6ON_2$, Methyl-*i*-harnstoff.

CH_5ON_3 Semicarbazid, Darst. *J. R. Bailey, S. F. Acree* **2** 1523 Anm.

1IV

CH_2ONCl Harnstoffchlorid, Einw. auf β-Acidyl-phenylhydrazine, Darst. *H. Rupe, H. Labhardt* **1** 234, 236 Anm.

C_2-Gruppe.

C_2H_2 Acetylen, Sdp. *A. Ladenburg, C. Krüger* **1** 638; Einw. von H_2O_2 *C. F. Cross, E. J. Bevan, Th. Heiberg* **2** 2015.

C_2H_4 Aethylen, Einw.: von Mercurisalzen, Bild. aus Aethanol-, Aethan- u. Aethyläther-Mercurisalzen *K. A. Hofmann, J. Sand* **1** 1340, 1346; von Allylalkohol u. — auf Mercurisalze *E. Bülmann* **2** 1641; Verbb. von — u. Allylalkohol mit Mercurisalzen *K. A. Hofmann, J. Sand* **2** 2692.

C_2H_6 Aethan, Sdp., Schmp. *A. Ladenburg, C. Krüger* **1** 638; Bild. aus d. Aethanmercarbid *K. A. Hofmann* **1** 1337.

C_2Br_6 Hexabrom-äthan, Bild. aus Nitro-trijod-äthylen *H. Biltz, E. Kedesdy* **2** 2193.

C_2J_2 Dijod-acetylen, Einw. von Silbersalzen u. Stickstoffoxyden *H. Biltz, E. Kedesdy* **2** 2195.

C_2J_4 Tetrajod-äthylen, Einw. von rauch. Salpetersäure u. Stickstofftetroxyd *H. Biltz, E. Kedesdy* **2** 2194.

2II

$C_2H_2O_2$ Glyoxal, Bild. aus Galacton- u. Lactobion-Säure, Phenylbenzylosazon *O. Ruff, G. Ollendorff* **2** 1806, 1809.

$C_2H_2O_4$ Oxalsäure, Trenn. von Bernsteinsäure *E. Fromm, W. Lischke* **1** 1204; Bild. bei d. Einw. von HgO u. Alkali auf Aethylalkohol, Entsteh. aus alkaliunlösl. Trimercuriessigsäure *K. A. Hofmann* **1** 1330; Bild. d. Mono- u. Diphenylhydrazids aus Phenyleyanbrenztraubensäureester u. Phenylhydrazin *E. Erlenmeyer jun.* **2** 2593. — Diäthylester, Condensat.: mit *cyclo*-Pentadiën *J. Thiele* **1** 671; mit Fluoren u. Inden *W. Wislicenus*, **1** 771; *J. Thiele* **1** 851. — Dianilid (Oxanilid), Einw. von *i*-Buttersäureanhydrid *H. v. Pechmann, O. Ansel* **1** 620; Bild. aus Oxyäthyliden- u. Methoxyäthyliden-Oxanilid *dies.* **1** 1300. — Monoanilid (Oxanilsäure), Bild. aus Oxyäthyliden- u. Oxypropyliden-Oxanilid *H. v. Pechmann, O. Ansel* **1** 1300.

C_2H_3N Acetonitril, Addit. an Trichlor-tripyridin-chrom *P. Pfeiffer* **2** 2686.

$C_2H_3N_3$ Triazol-1,2,4, Bild., Eig., Anal., Kupferverb. — Chlorhydrat, Bild., Eig., Anal. — Nitrat, Bild. aus *symm. N*-Dihydrotetrazin, Eig., Anal., Doppelsalze *A. Hantzsch, O. Silberrad* 1 62, 85.

C_2H_4O Acetaldehyd, Schmp. *A. Ladenburg, C. Krügel* 1 638; Bild. aus Acetylen u. H_2O_2 *C. F. Cross, E. J. Bevan, Th. Heiberg* 2 2016; Einw. von H_2O_2, bezw. d. Caro'schen Säure *A. Baeyer, V. Villiger* 2 2484; Bild. bei der Einw. von Ketonen u. Aldehyden auf Aethylalkohol im Sonnenlicht *G. Ciamician, P. Silber* 3 2912; Einw. auf *o*-Toluidin *A. Eibner, F. Peltzer* 3 3461. — Oxim (Acetaldoxim), Einw. d. Caro'schen Reagens *E. Bamberger* 2 1784.

$C_2H_4O_2$ Essigsäure, Bild. deh. Elektrolyse d. Brenztraubensäure u. Lävulinsäure *H. Hofer* 1 653; Doppelverbb.: mit Tetrahydropyronoximen *P. Petrenko-Kritschenko* 1 746; mit *p*-Benzildioxim, Ketoxytriphenyltetrahydrobenzol-Oxim *ders.* 1 855; Bild. aus Acetylen u. H_2O_2 *C. F. Cross, E. J. Bevan, Th. Heiberg* 2 2016; Bild. bei d. Einw. d. Bacill. lactis aërogenes auf Milchzucker *O. Emmerling* 2 2477; Zersetzungsgeschw. von Diazoniumsalzen deh. — *A. Hantzsch* 2 2535. — Aethylester (Essigester), Schmp. *A. Ladenburg, C. Krügel* 1 638; Einw. von Na *A. Michael* 3 3734. — Chlorid (Acetylchlorid), Ueberf. von Oxyin Chlor-Benzyl-benzylideninden deh. — *J. Thiele* 3 3397.

Glykoladehyd, Constitut. d. bimol. —: Bild. aus Glycerinaldehyd, Phenyl-, Diphenyl- u. *p*-Nitrophenyl-Osazon *A. Wohl, C. Neuberg* 3 3097, 3106.

$C_2H_4O_3$ Glykolsäure, Bild. bei d. Oxydat. von Fructose *R. H. Smith, B. Tollens* 1 1285.

$C_2H_4O_4$ Formalhyperoxydhydrat, Bezeichn. als Diformalperoxydhydrat, Einw. d. Ammoniaks *A. Baeyer, V. Villiger* 2 2480, 2486.

$C_2H_4N_4$ Bisdiazomethan (*C*-Dihydrotetrazin), Bild., Eig., Constitut., Mol.-Gew., Umlager. in *symm. N*-Dihydrotetrazin *A. Hantzsch, O. Silberrad* 1 61, 79; Bild. aus Bisazoxy-Essigsäure u. -Methan, Oxydat. *A. Hantzsch, M. Lehmann* 3 3678.

i-Bisdiazomethan (*symm. N*-Dihydrotetrazin), Erkenn. d. Trimethintriazimids (von Curtius) als —, Bild. aus Bisdiazomethan, —-Dicarbonsäure u. Bisdiazomethandicarbonsäure, Darst. aus Bisdiazoessigsäure, Eig., Anal. von Salzen, Acetylverb., Reduct. zu Methylhydrazin, Ueberf. in *symm.* Dibenzoylhydrazin u. Triazol-1,2,4-nitrat, Bild. aus Formylhydrazin *A. Hantzsch, O. Silberrad* 1 61, 80.

Osotetrazin (*s*-Dihydrotetrazin), Bild. von Derivv. *H. v. Pechmann, W. Bauer* 1 644.

C_2H_5N Dimethylenimin (Vinylamin), Constitut., Nichtbild.

eines Na-Salzes, Verh. gg. K-Permanganat *W. Marckwald* 1 764.

Vinylamin, Auffass. als Dimethylenimin (Entgegn. an Duden u. Macintyre) *W. Marckwald* 1 764.

C_2H_5Br Bromäthyl, Schmp. *A. Ladenburg, C. Krügel* 1 638.

C_2H_5J Jodäthyl, Schmp. *A. Ladenburg, C. Krügel* 1 638.

C_2H_6O Aethylalkohol, Schmp. *A. Ladenburg, C. Krügel* 1 638 Ueberf. in Aethanmercurbid *K. A. Hofmann* 1 1330; Hg-Substitutionsprodd. (Aethanolmercurisalze) *K. A. Hofmann, J. Sand* 1 1343, 2 2692; *E. Büttmann* 2 1647; Theorie d. sog. Ammoniumalkoholate *H. Decker* 2 1715; Bild. aus Acetylen u. H_2O_2 *C. F. Cross, E. J. Bevan, Th. Heiberg* 2 2016; Bild. bei d. Einw. d. Bacill. lactis aërogenes auf Mannit *O. Emmerling* 2 2478; Spalt. d. Diazoniumsalze dch. — *A. Hantzsch* 2 2530; Oxydat. dch. Aldehyde u. Ketone im Sonnenlicht *G. Ciamician, P. Silber* 3 2911; Bild. aus Diäthylperoxyd *A. Baeyer, V. Villiger* 3 3390; Verwend. von Kalk als Trockenmittel beim Krystallisiren aus verd. — *A. Rümpler* 3 3474. — Na-Verb. Na-Acetessigestersynthese u. Vierring-Bild. mittels — *A. Michael* 3 3731.

$C_2H_6O_2$ Glykol, Schmp. *A. Ladenburg, C. Krügel* 1 638; Doppelverbb.: mit Tetrahydropyronoximen *P. Petrenko-Kritschenko* 1 744; mit β-Benzildioxim u. Diacetyldioxim *ders.* 1 855.

C_2H_6S Aethylmercaptan, Condensat.: mit Diacetyl, Acetylpropionyl, Acetyl-i-butyryl, Benzil, Benzoïn, Acetylaceton, Benzoylaceton, Acetonylaceton u. Dimethylacetonylaceton *Th. Posner* 3 2983; mit Acetophenon u. Benzophenon *ders.* 3 3166.

C_2H_7N Aethylamin, Sdp., Schmp. *A. Ladenburg, C. Krügel* 1 638.

$C_3O_3Hg_6$ Anhydrid d. Aethanmercarbids, Bild., Eig. *K. A. Hofmann* 1 1334.

$C_2N_2Se_3$ Cyantriselenid, Darst., Eig., Mol.-Gew., Verh. gg. organ. Verbb. *W. Muthmann, E. Schröder* 2 1766.

$C_2J_6Hg_6$ Quecksilberjodäthan, Bild., Eig., Anal. *K. A. Hofmann* 1 1335.

2 III

C_2HOCl_3 Chloral, Einw. von H_2O_2 u. d. Caro'schen Säure *A. Baeyer, V. Villiger* 2 2481.

$C_2HO_3Cl_3$ Trichloressigsäure. — Chlorid, Einw. von H_2O_2 *L. Vanino, E. Uhlfelder* 1 1045.

$C_2H_2O_2N_2$ Diazoessigsäure. — Aethylester, Polymerisationsprodd. aus — Darst. im Grossen *A. Hantzsch, O. Silberrad* 1 58, 71; Condensat. mit Δ^2-Tetrahydrobenzoësäureester *W. Braren, E. Buchner* 3 3453.

$C_2H_3O_3Hg_2$ Dimercuriessigsäure, Bild. d. alkaliunl. — aus Aethenquecksilberjodid, Eig., Anal. *K. A. Hofmann, J. Sand* 1 1348.

$C_2H_3O_4Hg_3$ Trimercuriessigsäure, Bild. von alkalilösl. u. alkaliunl.

—, Eig., Anal. d. Nitrats, Ueberf. in Aethanmercarbid *K. A. Hofmann* 1 1331.

$C_2H_2O_4Hg_3$ Aethanmercarbid, Darst. aus Aethylalkohol; Bild. aus Trimercuriessigsäure, Propyl-, Allyl-, Butyl-, Amyl-Alkohol, Rohrzucker, Stärke, Cellulose; Eig., Anal. d. Nitrats, Ueberf. in d. Anhydrid $C_2O_3Hg_3$ u. d. Jodid $C_2J_6Hg_3$, Constitut., Einw. von Alkalihalogeniden, Salzsäure, Ueberchlorsäure, Na-Bisulfit, H_2S, Hydrazinhydrat, K-Cyanid; Verbb. d. Salze mit NH_3 *K. A. Hofmann* 1 1330.

$C_2H_2Cl_4Hg_4$ Chlorid $C_2H_2Cl_4Hg_4$, Bild. aus Dimercuriäthancyanid, Eig., Constitut., Ueberf. in d. Chlorid $C_2H_4Cl_2Hg_2$ *K. A. Hofmann, E. Eichwald* 1 1338.

$C_2H_2S_2Hg_4$ Dimercuriäthandisulfhydrat, Bild., Eig., Anal., Constitut. *K. A. Hofmann, E. Eichwald* 1 1338.

C_2H_3OCl Acetylchlorid s. $C_2H_4O_2$, Essigsäure, Chlorid d. —.

$C_2H_3O_2Cl$ Chlor-essigsäure, Einw. von —, ihres Amids u. Anilids auf Anthranilsäureester *D. Vorländer, R. v. Schilling* 1 554; *D. Vorländer, H. Weissbrenner* 1 555. — Aethylester, Verkett. mit Trichlor- u. Tribrom-2.4.6-Phenol *C. A. Bischoff* 2 1605. — Chlorid (Chloracetylchlorid), Einw. von H_2O_2 *L. Vanino, E. Uhlfelder* 1 1044; Verwend. zur Darst. halogenirt. aromat. Aminoketone *F. Kunckell* 2 2644.

$C_2H_3O_2Br_3$ Bromalhydrat, Einw. von Formaldehyd *A. Pinner* 2 1432.

$C_2H_3O_3Cl_3$ Chloralhydroperoxyd, Bild., Eig., Umwandl. in Dichloralperoxydhydrat *A. Baeyer, V. Villiger* 2 2482.

C_2H_3JHg Aethenquecksilberjodid, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Dimercuriessigsäure, Verh. gg. Alkalien, Jodmethyl *K. A. Hofmann, J. Sand* 1 1347.

Polym. Aethenquecksilberjodid, Bildd., Eig., Anal. *K. A. Hofmann, J. Sand* 1 1352.

C_2H_4OHg Aethenquecksilberhydroxyd, Bild., Eig., Anal., Constitut. von Salzen d. —, Ueberf. d. Jodids in Dimercuriessigsäure *K. A. Hofmann, J. Sand* 1 1347.

Anhydrid d. Aethanolmercurihydroxyds, Bild., Eig. *K. A. Hofmann, J. Sand* 1 1347.

$C_2H_4O_2N_2$ Hydraziessigsäure, Darst. aus Bisazoxyessigsäure, Eig., Anal., elektr. Leitfähigk., Salze, Ester, Spalt., Bild. aus Bisdiazoessigsäure *A. Hantzsch, M. Lehmann* 3 3680.

$C_2H_4O_2N_4$ Bisazoxymethan, Constitut., Bild., Eig., Anal., Mol.-Gew., Reduct. *A. Hantzsch, M. Lehmann* 3 3676.

$C_2H_4Cl_2Hg_2$ Chlorid $C_2H_4Cl_2Hg_2$, Bild., Eig., Anal., Constitut., Ueberf. in d. Jodid u. Sulfid *K. A. Hofmann, J. Sand* 1 1339.

$C_2H_4Cl_2Pt$ Verb. $C_2H_4Cl_2Pt$ (Aethylenplatinchlorür?), Bild. aus Chloroform u. Platinchlorid, Eig., Anal. *W. Prandtl, K. A. Hofmann* 3 2982.

C_2H_5ON Acetaldoxim s. C_2H_4O, Acetaldehyd, Oxim d. —.

$C_2H_5O_2N$ Aethylnitrit, Einw. auf cycl. β-Ketoncarbonsäureester, Alkylacetessigsäureester u. Alkylmalonsäureester *W. Dieckmann*

1 580; *W. Dieckmann, A. Groeneveld* 1 595, 600 Anm.; Nitrosir. von Methylenverbb. mittels — *J. Thiele* 1 666.

Aminoessigsäure (Glykocoll), Darst. im Grossen, Esterifizir., Ueberf. in Diazoessigsäureester *A. Hantzsch, O. Silberrad* 1 70; Bild. aus Purinderivv. *Ad. Jolles* 1 1248; Condensat. mit Glycerin, Bild. einer hornartig. Verb. $C_{22}H_{34}O_{13}N_{10}$, Chlorhydrat u. Kupferchlorid-Doppelsalz *L. Balbiano, D. Trasciatti* 2 2323; Verb. gg. $KMnO_4$ *A. Jolles* 3 2834. — Aethylester, Darst. d. Chlorhydrats, Eig., Ueberf. in Diazoessigsäureester *A. Hantzsch, O. Silberrad* 1 70; Einw. von K-Cyanat *C. Harries, M. Weiss* 3 3418. — Benzoylverb. (Hippursäure), Quantitat. Bild. von Harnstoff aus — *A. Jolles* 3 2834.

Nitroäthan, Einw. von Zinkäthyl *A. Lachman* 1 1031.

$C_3H_5O_3N$ Aethylnitrat, Verwend. zur Nitrir. von Methylenverbb. *J. Thiele* 1 666.

β-Nitro-äthylalkohol (Nitro-äthanol), Bild., Eig., Reduct. *L. Henry* 3 3169.

$C_3H_8ON_2$ Methyl-harnstoff, Condensat. mit Cyanessigsäure *W. Traube* 3 3047.

Methyl-*i*-harnstoff (Imino-carbaminsäure methylester), Bild., Zers., Eig., Anal. d. Chlorhydrats u. Pt-Salzes *J. Stieglitz, R. H. Mc Kee* 1 810; Darst., Eig., Anal., Chlorhydrat, Spalt. *dies.* 2 1517.

$C_3H_8O_2Hg$ Aethanolquecksilberhydroxyd, Bild., Eig., Anal., Constitut. von Salzen u. Doppelsalzen d. —, Oxydat., Spalt. *K. A. Hofmann, J. Sand* 1 1343, 2 2692; Bild., Eig., Anal. von Salzen *E. Büttmann* 2 1647. — Bromid, Darst., Eig., *K. A. Hofmann, J. Sand* 2 2693. — Sulfat, Unterscheid. vom Aethylenmercurisulfat *K. A. Hofmann, J. Sand* 2 2694.

$C_2H_6O_4S$ Dimethylsulfat, Verwend. als Alkylirungsmittel *F. Ullmann, A. Naef* 2 2471; *F. Ullmann, P. Wenner* 2 2476; *A. Baeyer, V. Villiger* 3 3388; Einw. auf Resindone *F. Kehrmann, M. Silberstein* 3 3304.

C_2H_6NBr β-Bromäthylamin, Einw. von Phenyl-*i*-Cyanat u. Senfölen *E. Menne* 1 658.

C_2H_7ON β-Amino-äthylalkohol (Aethanolamin), Bild. aus Nitroäthanol, Eig. *L. Henry* 3 3169.

$C_2O_4NJ_3$ Nitro-trijod-äthylen, Erkenn. d. Trijodvinylnitrats von Nef als —, Darst., Eig., Anal., Ueberf. in Hexabromäthan, Reduct. *H. Biltz, E. Kedesdy* 2 2191.

$C_2O_2Cl_2Hg_6$ Chlorid d. Aethanmercarbids, Bildd., Eig., Verb. mit NH_3 *K. A. Hofmann* 1 1335.

$C_2O_3NJ_3$ Trijodvinylnitrat (von Nef), Erkenn. als Nitro-trijod-äthylen *H. Biltz, E. Kedesdy* 2 2190.

$C_2O_4N_2J_2$ Dinitro-dijod-äthylen, Bild., Eig., Anal., Mol.-Gew. *H. Biltz, E. Kedesdy* 2 2194.

$C_2O_8N_2Hg_3$ Aethanmercarbidnitrat, Bildd., Eig., Anal., Verb. mit NH_3 *K. A. Hofmann* **1** 1336.

$C_2O_{10}Cl_2Hg_3$ Perchlorat d. Aethanmercarbids, Bild., Eig. *K. A. Hofmann* **1** 1336.

2 IV

$C_2H_3O_2BrHg$ Bromqueecksilberessigsäure, Bild., Eig., Anal. *K. A. Hofmann, J. Sand* **1** 1345.

$C_2H_3O_3NHg$ Aethenquecksilbernitrat, Bild., Eig., Anal. *K. A. Hofmann, J. Sand* **1** 1349.

C_2H_4ONBr Acetbromamid, Einw. auf β-Amino-crotonsäureester *R. Behrend, H. Schreiber* **1** 265.

C_2H_5OClHg Aethanolquecksilberchlorid, Bild., Eig., Anal., HgCl-Doppelsalz, Ueberf. in Aethanquecksilbernitrat *K. A. Hofmann, J. Sand* **1** 1343.

C_2H_5OBrHg Aethanolquecksilberbromid, Bild., Eig., Anal., Verb. mit NH_3, Oxydat. zu Bromqueecksilberessigsäure, Ueberf. in d. Anhydrid C_2H_4OHg *K. A. Hofmann, J. Sand* **1** 1345; Bild., Eig., Anal. *E. Büllmann* **2** 1648.

C_2H_6OSHg Aethanolquecksilbersulfhydrat, Bild., Eig., Anal. *K. A. Hofmann, J. Sand* **1** 1350.

$C_2H_6O_2N_4Hg_3$ Verb. d. Aethanmercarbid-nitrats mit Ammoniak, Bild., Eig., Anal. *K. A. Hofmann* **1** 1336.

2 V

$C_2H_6O_2N_2Cl_2Hg_3$ Verb. d. Aethanmercarbidchlorids mit Ammoniak, Bild., Eig., Anal. *K. A. Hofmann* **1** 1336.

$C_2H_6ONBrHg$ Verb. d. Aethanolquecksilberbromids mit Ammoniak, Bild., Eig., Anal. *K. A. Hofmann, J. Sand* **1** 1345.

C_3-Gruppe.

C_3H_4 Allen, Hg-Substitutionsprodd. *J. Sand, K. A. Hofmann* **1** 1359, **2** 2695.

C_3H_6 Propylen. Bild. aus Tripropylaminoxyd; Anal. d. Dibromids *L. Mamlock, R. Wolffenstein* **1** 161; Sdp. *A. Ladenburg, C. Krügel* **1** 638; Darst., Einw. von Mercurisalzen *K. A. Hofmann, J. Sand* **1** 1354.

Trimethylen, Sdp., Schmp. *A. Ladenburg, C. Krügel* **1** 638.

3 II

$C_3H_2N_2$ Malonitril, Condensat. mit *p*-Nitroso-Dimethylanilin u. -Diäthylanilin *F. Sachs* **1** 963; Einw.: auf Dibrom-5,6-indon-7 *Th. Lanser, F. Wiedermann* **2** 2418; auf Brom-5-indon-7 *S. Schlossberg* **2** 2432.

$C_3H_4O_2$ Acrylsäure, Einw.: von Mercurisalzen *E. Büllmann* **2** 1654; von Diazomethan *H. v. Pechmann, E. Burkard* **3** 3595.

$C_3H_4O_3$ Brenztraubensäure, Reinig. d. käufl. —, Sdp., Elektrolyse d. K-Salzes *H. Hofer* **1** 652; Condensat. mit *p*-Toluidin, bezw. *p*-Anisidin + Formaldehyd *O. Doebner, E. Bischkopff* **1** 673; Bild. aus Carvotanaceton; Anal. *F. W. Semmler* **2** 2457.

Malonaldehydsäure (Aldehydopropionsäure), Bild., Eig., Anal. *A. Wohl, W. Emmerich* 2 2765.

$C_3H_4O_4$ Malonsäure, Condensat. mit Crotonaldehyd *O. Doebner* 2 2141. — Diäthylester, Doppelverbb. mit Tetrahydropyronoximen *P. Petrenko-Kritschenko* 1 745; Einw. von Brom u. CS_2 auf Natrium— *G. Wenzel* 2 2041; Einw. d. Na-Salzes auf: Dichlor-2.3-naphtochinon-1.4 u. d. Dichlornaphtochinon von Plagemann *F. Michel* 2 2403; auf Dichlor-3.4-naphtochinon-1.2 *H. Hirsch* 2 2414; auf Dichlor-5.6-indon-7 *Th. Lanser, F. Wiedermann* 2 2420; auf γ-Brom-α-indon *S. Schlossberg* 2 2429; Einw. von Na— auf Crotonsäure-, Citraconsäure- u. Fumarsäure-Ester *A. Michael* 3 3748, 3757, 3761. — Monoanilid (Malonanilidsäure), Bild. aus Acetylmalonanilidsäurediäthylester; Eig.; Anal.; Ueberf. in Acetanilid *W. Dieckmann* 2 2005.

C_3H_5N Propionitril, Addit. an Trichlor-tripyridin-chrom *P. Pfeiffer* 2 2689.

C_3H_6O Aceton, Einw. d. Caro'schen Säure; Nachweis dch. Ueberf. in —Hyperoxyd *A. Baeyer, V. Villiger* 1 125; Schmp. *A. Ladenburg, C. Krügel* 1 638; Bild. dch. Elektrolyse von brenztraubensaurem + essigsaurem Kalium *H. Hofer* 1 654; Condensat. mit *cyclo*-Pentadiën *J. Thiele* 1 671; Doppelverbb. mit β-Benzildioxim u. Ketoxytriphenyltetrahydrobenzol-oxim *P. Petrenko-Kritschenko* 1 855; Einw.: des Caro'schen Reagens *A. Baeyer, V. Villiger* 1 859; von Cyantriselenid *W. Muthmann, E. Schröder* 2 1769; von NH_4-Cyanid *W. Gulewitsch* 2 1900; von Platinchlorid *W. Prandtl, K. A. Hofmann* 3 2981; Condensat. mit Cyanessigsäureester *G. Komppa* 3 3532. — Oxim (Acetoxim), Elektrolyt. Oxydat. *J. Schmidt* 1 873; Entsteh. d. *ps*-Nitrols aus — *E. Bamberger* 2 1783; Einw. von *p*-Nitrobenzylchlorid auf d. Na-Salz *G. Schroeter, M. Peschkes* 2 1981. — Semicarbazon, Darst., Spalt. *J. R. Bailey, S. F. Acree* 2 1523 Anm.

Allylalkohol, Einw. auf Mercurisalze *J. Sand, K. A. Hofmann* 1 1358; Einw.: von — u. Aethylen auf Mercurisalze *E. Biilmann* 2 1641; auf Kaliumplatochlorid *ders.* 2 2196; Hg-Derivv. d. — *K. A. Hofmann, J. Sand* 2 2695.

$C_3H_6O_2$ Acetonhyperoxyd, Bild. mittels d. Caro'schen Säure; Verwend. z. Nachweis d. Acetons *A. Baeyer, V. Villiger* 1 125; Bild., Eig., Mol.-Gew. von di- u. tri-mol. — *dies.* 1 859.

$C_3H_6O_3$ Dioxy-aceton, Constitut. d. bimol. —, Unterscheid. von Glycerinaldehyd mittels Phloroglucin, Bild. von Glycerinaldehyd u. β-Acrose aus —, Vork. in Glycerose versch. Darst. *A. Wohl, C. Neuberg* 3 3097, 3104.

racem.-Glycerinaldehyd, Constitut. d. bimol. —, Verh., Darst., Eig. Methyl-phenyl- u. Diphenyl-Hydrazon, *p*-Bromphenyl-osazon, Oxydat., Chlorhydrin, Diäthylacetal, Phloroglucinderiv., Oxim u. Verb. dess. mit PbO, Abbau zum

Glykolaldehyd, Condensat. zu β-Acrose, Bild. aus Dioxyaceton, Vork. in Glycerose versch. Darst. *A. Wohl, C. Neuberg* 3 3097.

Glycerose, Vork. von Glycerinaldehyd u. Dioxyaceton in — versch. Darst. *A. Wohl, C. Neuberg* 3 3098.

inact. Milchsäure, Bild. bei d. Einw. d. Bacill. lactis aërogenes auf Glucose u. Milchzucker *O. Emmerling* 2 2477.

Trioxymethylen (Metaformaldehyd), Condensat.: mit β-Naphtol u. *p*-Toluidin *F. Ullmann, E. Naef* 1 908; mit β-Naphtol u. *m*-Tolylendiamin *dies.* 1 912.

$C_3H_6O_4$ *racem.*-Glycerinsäure, Darst. aus d. Aldehyd, Eig., Anal. d. Cu-Salzes *A. Wohl, C. Neuberg* 3 3102.

$C_3H_6N_6$ Trimethintriazimid (von Curtius), Erkenn. als *symm. N*-Dihydrotetrazin *A. Hantzsch, O. Silberrad* 1 61, 80.

~~C_3H_7N Alkylamin, Elektr. Leitfähigk. *A. Eagler, A. Hantzsch* 2 2153.~~

C_3H_7Cl *i*-Propylchlorid, Abspalt. aus d. Pt-Salz d. Methyl-äthyl-*i*-propylsulfiniumchlorids, Eig. *D. Stroemholm* 1 829.

C_3H_8O Propylalkohol, Verbb. von Aethylen u. — mit Mercurisalzen *K. A. Hofmann, J. Sand* 2 2692.

i-Propylalkohol, Hg-Substitutionsprodd. *K. A. Hofmann, J. Sand* 1 1354.

$C_3H_8O_2$ Propylenglykol, Hg-Substitutionsprodd. *K. A. Hofmann, J. Sand* 2 2698.

$C_3H_8O_3$ Glycerin, Bild. von Mono- u. Di-Glyceriden bei d. Verseif. d. Triglyceride *J. Lewkowitsch* 1 89; Doppelverbb.: mit Tetrahydropyronoximen *P. Petrenko-Kritschenko* 1 744; mit β-Benzildioxim, Ketoxytriphenyltetrahydrobenzol-oxim u. Diacetyldioxim *ders.* 1 855; Verh. von Glykocoll, Alanin u. Asparagin beim Erhitzen mit — *L. Balbiano, D. Trasciatti* 2 2323; Oxydat. *A. Wohl, C. Neuberg* 3 3098.

$C_3N_3Br_3$ Cyanurbromid, Bild. aus Bromcyan u. $AlCl_3$ *R. Scholl, W. Noerr* 1 1054.

3 III

$C_3HN_3S_3$ Kanarin, Darst. mittels Ammoniumpersulfat *B. Pawlewski* 3 3164.

$C_3H_3O_2N$ Cyan-essigsäure, Synthet. Aufbau: d. Guanins u. Xanthins aus — *W. Traube* 1 1371; d. Harnsäure, d. Xanthins, Theobromins, Theophyllins u. Caffeins aus — *ders.* 3 3035. — Aethylester, Condensat. mit Guanidin u. Harnstoff *W. Traube* 1 1371; vgl. *ders.* 3 3035; Einw. von Brom u. CS_2 auf Natrium — *G. Wenzel* 2 2042; Einw. auf Brom-5-indon-7 *S. Schlossberg* 2 2431; Einw. von Halogenen u. Bromcyanessigester auf Na — *G. Errera* 3 2976; Condensat. von Ketonen mit —, Einw. auf Aceton *G. Komppa* 3 3530. — Amid (Cyanacetamid), Condensat. mit *p*-Nitroso-Dimethylanilin u. -Diäthylanilin *F. Sachs* 1 964; Einw. auf Dichlor-5.6-indon-7 *Th. Lanser, F. Wiedermann* 2 2419; Einw. von Methoxymethylen-acetessigester auf Na — *G. Errera* 3 2969; Condensat. mit Chloroform *ders.* 3 2973.

$C_3H_3O_4N$ Nitro-malonsäurealdehyd, Condensat. mit Dibenzyl- u. Methyl-benzyl-Keton *H. H. Hill* **1** 1241.

$C_3H_3O_4Br$ Brom-malonsäure. — Diäthylester, Condensat. mit Anthranilsäure u. deren Ester *D. Vorländer, C. Koettnitz* **2** 2467.

C_3H_3ClHg Allenquecksilberchlorid. — $HgCl_2$-Doppelsalz, Bild., Eig., Anal. *J. Sand, K. A. Hofmann* **1** 1359; Auffass. dieser Verb. als Allyloxydsalz *E. Bülmann* **2** 1650.

C_3H_4OHg Allenquecksilberhydroxyd, Bild., Eig., Anal. von Salzen d. — *J. Sand, K. A. Hofmann* **1** 1359; Ident. d. Salze mit Allyloxyd-mercurisalzen *E. Bülmann* **2** 1649. — Nitrat, Darst., Eig., Anal., Unterscheid. von Allylalkoholmercurinitrat *K. A. Hofmann, J. Sand* **2** 2697.

$C_3H_4O_2N_2$ Hydantoin, Darst. aus Hydantoinsäureester, Eig., Anal. *C. Harries, M. Weiss* **3** 3419.

C_3H_5ON Äthyl-*i*-cyanat, Einw. auf Uramil *E. F. Armstrong* **2** 2309.

C_3H_5OCl Chlor-aceton, Einw. d. Caro'schen Reagens *A. Baeyer, V. Villiger* **1** 860; Einw. auf Na-Phenylcyanamid *W. Traube E. v. Wedelstaedt* **1** 1386.

$C_3H_5O_2N$ *s*-Nitroso-aceton, Reduct. zu Amino-1-propanol-2 *E. Strauss* **3** 2825.

$C_3H_5O_2Cl$ β-Oxy-α-chlor-propionaldehyd, Bild., Eig., Anal. d. *p*-Bromphenylhydrazons *A. Wohl, C. Neuberg* **3** 3102.

$C_3H_5O_2Br$ α-Brom-propionsäure, Spalt. in d. opt. Componentt. *L. Ramberg* **3** 3354. — Äthylester, Verkett.: mit Phenol *C. A. Bischoff* **1** 924; mit d. Na-Salzen: d. Kresole *ders.* **1** 1249; d. *o*-, *m*- u. *p*-Xylenols *ders.* **1** 1262; d. Carvacrols, *ps*-Cumenols u. Thymols *ders.* **1** 1270; d. α- u. β-Naphtols *ders.* **1** 1387; d. Guajacols *ders.* **1** 1392; d. Oxybenzoësäureäthylester **1** 1401; mit *o*-, *m*- u. *p*-Nitrophenol *ders.* **2** 1591; mit gechlort. u. gebromt. Phenolen *ders.* **2** 1603; mit Brenzcatechin *ders.* **2** 1668; mit Resorcin u. Orcin *ders.* **2** 1676; mit Hydrochinon *ders.* **2** 1686. — Bromid, Verwend. zur Darst. halogenirt. aromat. Aminoketone *F. Kunckell* **2** 2653.

d-α-Brom-propionsäure, Bild., Eig. *L. Ramberg* **3** 3355.

l-α-Brom-propionsäure, Bild., Eig., Anal. d. Cinchoninsalzes *L. Ramberg* **3** 3354.

$C_3H_5O_2N$ Nitro-aceton, Verh. beim Aufbewahren *L. Henry* **3** 3171.

α-Oximino-propionsäure. — Äthylester, Bild. aus α-Methylacetessigsäureester u. Methylmalonsäureester, Eig., Anal. *W. Dieckmann, A. Groeneveld* **1** 600 Anm.

$C_3H_6ON_2$ Äthylen-*ps*-harnstoff, Darst. von Derivv. *E. Menne* **1** 658.

$C_3H_6O_2Hg$ Allylalkohol-(Allyloxyd-)quecksilberhydroxyd, Bild., Eig., Anal., Constitut. von Salzen d. — *J. Sand, K. A. Hofmann* **1** 1361; Bild., Eig., Anal. von Salzen d. —, Verbb. d. Salze mit Ammoniak *E. Bülmann* **2** 1642. — Nitrat, Darst., Eig., Anal., Unterscheid. von Allenmercurinitrat *K. A. Hofmann, J. Sand* **2** 2696.

$C_3H_6O_3N_2$ Hydantoïnsäure. — Aethylester, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Hydantoïn *C. Harries, M. Weiss* 3 3418.

Propyl-*ps*-nitrol, Bild. bei d. elektrolyt. Oxydat. d. Acetoxims, Eig., Anal., Mol.-Gew. *J. Schmidt* 1 874; Entsteh. aus Acetoxim (bei d. Einw. d. Caro'schen Säure u. and. Oxydationsmittel) *E. Bamberger* 2 1783.

$C_3H_6O_4N_2$ Verb. $C_3H_6O_4N_2$, Bild. bei d. elektrolyt. Oxydat. d. Acetoxims, Eig., Anal. *J. Schmidt* 1 876.

$C_3H_6O_6S_2$ Trimethylendisulfon-1.3, Verb. mit Formaldehyd *A. Kötz* 1 1124.

C_3H_7ON Acetoxim s. u. C_3H_6O, Aceton, Oxim d. —.

Formiminoäthyläther, Einw. von *α*-Benzyl-, *p*-Chlorbenzyl- u. *p*-Brombenzyl-Hydroxylamin auf d. Chlorhydrat d. — *O. Schroeter, M. Peschkes* 2 1985.

$C_3H_7O_2Cl$ Glycerin-*α*-chlorhydrin (*α*,*γ*-Dioxy-*α*-chlor-propan), Einw. auf tert. Amine *A. Bienenthal* 3 3500.

$C_3H_7O_3N$ *β*-Nitro-*i*-propylalkohol (Nitro-3-propanol-2), Bild., Eig., Reduct. *L. Henry* 3 3169.

γ-Nitro-*n*-propylalkohol (Nitro-3-propanol-1), Bild., Reduct. *L. Henry* 3 3169.

$C_3H_8ON_2$ Aethyl-*i*-harnstoff, Bild., Eig. *J. Stieglitz, R. H. Mc Kee* 2 1518.

symm. Dimethylharnstoff, Condensat. mit Cyanessigsäure *W. Traube* 3 3052.

$C_3H_8O_2Hg$ Propanolqueecksilberhydroxyd, Bild., Eig., Anal. von Salzen d. — *K. A. Hofmann, J. Sand* 1 1354.

$C_3H_8O_3Hg$ Propylenglykolqueecksilberhydroxyd, Bild., Eig., Anal. von Salzen *K. A. Hofmann, J. Sand* 2 2698.

C_3H_8NBr *β*-Brom-propylamin, Bild. aus *β*-Amino-isopropylalkohol *E. Strauss* 3 2826.

C_3H_9ON *β*-Amino-*i*-propylalkohol (Amino-3-propanol-2; *i*-Propanolamin), Bild. aus *i*-Nitrosoaceton, Eig., Anal., Salze; Einw. von Phenylsenföl u. HBr *E. Strauss* 3 2825; Bild. aus Nitro-3-propanol-2; Eig., Anal. *L. Henry* 3 3170.

γ-Amino-*n*-propylalkohol (Amino-3-propanol-1), Bild., Eig., Anal. *L. Henry* 3 3169.

$C_3H_{10}OS$ Trimethylsulfiniumhydroxyd, Bild., Eig., Anal. von Salzen u. Doppelsalzen d. — *D. Stroemholm* 1 827.

3 IV

$C_3H_2O_2NBr$ Cyan-brom-essigsäure. — Aethylester, Bild., Eig., Einw. auf Na-Cyanessigsäureester *G. Errera* 3 2978.

$C_3H_3O_2NS$ Rhodan-essigsäure, Einw. auf Phenylhydrazin, *asymm.*-Methylphenylhydrazin u. Hydrazin. — Aethylester, Eig., Condensat. mit Phenylhydrazin *C. Harries, E. Klamt* 1 1152.

$C_3H_3O_5NHg$ Allenqueecksilbernitrat, Bild., Eig., Anal. *J. Sand, K. A. Hofmann* 1 1359; Versuche z. Darst., Ident. mit Allyloxyd-mercurinitrat *E. Bülmann* 2 1649.

$C_3H_4ON_2S$ Pyrithiazinon. Definit., Derivv. *C. Harries, E. Klamt* 1 1154.

$C_3H_4O_4SHg$ Allenqueecksilbersulfat. Bild., Eig., Anal. *J. Sand, K.*

A. Hofmann 1 1359; Versuche z. Darst., Ident. mit Allyloxyd-mercurisulfat *E. Bülmann* 2 1650.

$C_3H_5ON_3S$ Amino-pyrithiazinon, Bild., Eig., Anal. *C. Harries, E. Klamt* 1 1159.

C_3H_5OClHg Allylalkohol-quecksilberchlorid, Bild., Eig., Anal. *J. Sand, K. A. Hofmann* 1 1361.

C_3H_5OBrHg Allylalkohol-quecksilberbromid, Bild., Eig., Anal. *J. Sand, K. A. Hofmann* 1 1361; Bild., Eig., Anal. *E. Bülmann* 2 1646.

C_3H_5OJHg Allylalkohol-quecksilberjodid, Bild., Eig., Anal. *J. Sand, K. A. Hofmann* 1 1361.

$C_3H_5O_4NHg$ Allyloxyd-quecksilbernitrat, Bild., Eig., Anal., Verb. mit Ammoniak *E. Bülmann* 2 1644.

$C_3H_5O_5NHg_2$ Nitrat $C_3H_5O_5NHg_2$, Bild. aus Allylalkohol u. $Hg(NO_3)_2$, Eig., Anal., Constitut. *J. Sand, K. A. Hofmann* 1 1360.

$C_3H_6OCl_2Pt$ Platosemiallylalkoholchlorid, Bild., Eig., Anal. d. K-, Platodiammin u. Cinchonin-Salzes *E. Bülmann* 2 2197.

C_3H_7OClHg Propanolquecksilberchlorid, Bild., Eig., Anal. *K. A. Hofmann, J. Sand* 1 1356.

C_3H_7OBrHg Propanolquecksilberbromid, Bild., Eig., Anal. *K. A. Hofmann, J. Sand* 1 1355.

C_3H_7OJHg Propanolquecksilberjodid, Bild., Eig., Anal. *K. A. Hofmann, J. Sand* 1 1355.

$C_3H_7O_2N_3S$ Diamino-carbiminothioglykolsäure, Bild., Eig., Anal. *C. Harries, E. Klamt* 1 1159.

$C_3H_7O_4N_2Hg$ Allyloxyd-mercuriamminnitrat, Bild., Eig., Anal. *E. Bülmann* 2 1645.

$C_3H_7O_2NHg$ Allyloxyd-mercuriammin-hydroxyd, Bild., Eig., Anal. von Salzen d. — *E. Bülmann* 2 1643.

C_4-Gruppe.

C_4H_8 *i*-Butylen, Einw. auf Mercurisalze *K. A. Hofmann, J. Sand* 1 1356.

4 II

$C_4H_4O_4$ Fumarsäure, Bild. aus Aepfelsäure *F. Fichter, C. Dreyfus* 2 1453; Umwandl. von Maleïnsäure in Fumarsäure dch. salpetrige Säure *J. Schmidt* 3 3241. — Diäthylester, Condensat. mit Benzylcyanid *M. Henze* 1 966; Addit. von Na-Malonsäureester u. Na-Alkylmalonsäureestern an — *A. Michael* 3 3731, 3743, 3761.

Maleïnsäure, Umwandl. von Fumarsäure in — dch. salpetrige Säure *J. Schmidt* 3 3211. — Dimethylester, Einw. von Diazomethan *H. v. Pechmann, E. Burkard* 3 3590.

$C_4H_4O_5$ Oxalessigsäure, Bild. aus Teraconsäure, Eig. *R. Fittig* 1 1295. — Diäthylester, Einw. d. Na-Verb.: auf Dichlor-2.3-naphtochinon-1.4 *F. Michel* 2 2407; auf Dichlor-3.4-naphtochinon-1.2 *H. Hirsch* 2 2417.

$C_4H_4N_2$ Pyrimidin, Bild. aus Barbitursäure, bezw. Trichlor-2.4.6-pyrimidin *S. Gabriel* 3 3667.

C_4H_5N Pyrrol, Ueberf. in α-Pyrrolaldehyd *E. Bamberger, G. Djierdjian* 1 586.

C_4H_6O Crotonaldehyd, Condensat. mit Malonsäure *O. Doebner* 2 2141.

$C_4H_6O_2$ Crotonsäure, Einw. von Hg-Salzen *H. Ley* 1 1014; Polymerisat. *H. v. Pechmann* 3 3323; Einw. von Diazomethan *H. v. Pechmann, E. Burkard* 3 3591. — Aethylester, Addit. von Na-Malonsäure- u. -Aethylmalonsäure-Ester; Einw. von Na *A. Michael* 3 3732, 3748, 3766.

i-Crotonsäure, Einw. von Diazomethan *H. v. Pechmann, E. Burkard* 3 3591.

Diacetyl, Bild. deh. Elektrolyse von brenztraubensaurem Kalium *H. Hofer* 1 653; Doppelverbb. d. Dioxims mit Pyridin u. Aethylenglykol *P. Petrenko-Kritschenko* 1 856; Condensat. mit Aethylmercaptan *Th. Posner* 3 2986.

Methacrylsäure, Bild. aus α-Phenoxy-*i*-buttersäure *C. A. Bischoff* 1 934.

$C_4H_6O_3$ Acetessigsäure. — Aethylester (Acetessigester), Kuppel. mit diazotirt. Acet-*p*-phenylendiamin u. Methyl-3-phenyl-1-pyrazolon-5-azobenzoldiazoniumchlorid-4 *C. Bülow* 1 191; Doppelverbb. mit Tetrahydropyronoximen *P. Petrenko-Kritschenko* 1 745; elektr. Leitfähigk., Verseifungsgeschw., Theorie d. Verseif. deh. schwache Basen, Verss. mit Triäthyl-, Trimethyl-, Diäthyl-Amin, Piperidin, Ammoniak *H. Goldschmidt, L. Oslan* 1 1140; Acetylir. *L. Claisen, E. Haase* 1 1242; Einw.: von Cyantriselenid *W. Muthmann, E. Schröder* 2 1768; von Phenyl-*i*-cyanat *W. Dieckmann* 2 2002; Einw. d. Na-Salzes; auf Dichlor-2.3-naphtochinon-1.4 *F. Michel* 2 2404; auf Dichlor-3.4-naphtochinon-1.2 *H. Hirsch* 2 2415; auf Brom-5-indon-7 *S. Schlossberg* 2 2480; Acetessigester-Condensat. u. ihre Umkehr., Einw. von Na-Aethylat auf — u. dessen Homologe *W. Dieckmann* 2 2670; zur Kenntniss d. Natracetessigestersynthese u. d. Vierringbild. mittels Na-Aethylats *A. Michael* 3 3731; Umlager. d. *O*-Acyl-Derivv. d. — in d. isom. *C*-Acyl-Derivv., Bild. bei d. Einw. von Natracetessigester auf *O*-Acetylacetessigester, Einw. von Chlorkohlensäureester *L. Claisen, E. Haase* 3 3778. — *O*-Acetat, Bild., Eig., Anal. *L. Claisen, E. Haase* 1 1244; Umlager. in Diacetessigester *dies.* 3 3780. — *O*-Acetat d. Methylesters, Bild., Eig., Anal., Umlager. in Diacetessigsäuremethylester *L. Claisen, E. Haase* 3 3781.

Essigsäureanhydrid, Acetylir. mit — in wss. Lsg. *J. Pinnow* 1 417.

$C_4H_6O_4$ Acetyl-hyperoxyd, Darst. aus Acetanhydrid u. H_2O_2 *A. Baeyer, V. Villiger* 2 1575; Nichtbild. in äther. H_2O_2-Lsg. *J. Brühl* 2 1709.

Bernsteinsäure, Bild. aus γ,δ-i-Octensäure, Eig., Anal. d. Ba- u. Ca-Salzes, Trenn. von Oxalsäure *E. Fromm. W. Lischke* 1 1204; Bild. aus Methyl-pentamethylen *W. Markownikoff* 2 1909; Bild. bei d. Einw. d. Bac. lactis aërogenes auf Milchzucker, Glucose, Mannit *O. Emmerling* 2 2477; Bild. aus Furfurol, Eig., Anal. *C. F. Cross, E. J. Bevan, J. F. Briggs* 3 3137.

Methyl-malonsäure. — Diäthylester, Condensat. d. Na-Salzes mit γ-Brom-i-capronsäureäthylester *W. A. Noyes* 1 54; Nitrosir. mittels Aethylnitrit, Ueberf. in α-Oximinopropionsäureester *W. Deckmann, A. Groeneveld* 1 601 Anm.; Addit. von Na- — an Fumarsäure-, Crotonsäure u. Citraconsäure-Ester *A. Michael* 3 3731, 3756, 3761.

$C_4H_6O_5$ Aepfelsäure, Bild. complexer Salze d. Weinsäure u. —; spec. Dreh. ders. *A. Rosenheim, H. Itzig* 1 707; Ueberf. in Fumarsäure doh. Natron *F. Fichter, C. Dreyfus* 2 1453.

$C_4H_6O_6$ *d*-Weinsäure, Bild. complexer Salze d. — u. Aepfelsäure, spec. Dreh. ders. *A. Rosenheim, H. Itzig* 1 707; Bild., Eig., Anal. von Kupferoxyd-Alkalitartraten; Fehling'sche Lsg. *F. Bullnheimer, E. Seitz* 1 817; Eig., Anal., Löslichk. d. Na-Li- u. NH_4-Li-Salzes *J. Schlossberg* 1 1082.

inact. (Meso-)Weinsäure, Bild. doh. Oxydat. von Fructose, Eig., Anal. *R. H. Smith, B. Tollens* 1 1284.

l-Weinsäure, Bild. von Kupferoxyd-Alkalisalzen d. — *F. Bullnheimer, E. Seitz* 1 818.

racem-Weinsäure (Traubensäure), Bild., Eig., Anal. von Kupferoxyd-Alkaliracematen *F. Bullnheimer, E. Seitz* 1 818; Bild., Eig., Anal., Löslichk., racem. Natur d. Na-Li-, K-Li-, NH_4-Li- u. K-Na-Salzes *J. Schlossberg* 1 1082.

$C_4H_6N_2$ Methyl-4-pyrazol, Bild., Eig., Anal., Salze *H. v. Pechmann, E. Burkard* 3 3593.

$C_4H_8O_2$ Buttersäure. — Aethylester, Bild. aus Aethylmalonsäureester u. α-Aethylacetessigsäureester *W. Dieckmann* 2 2674 Anm., 2682.

i-Buttersäure, Bild. aus Pilocarpin *H. A. D. Jowett* 3 2893. — Aethylester, Verh. gg. Na-Aethylat *A. Michael* 3 3735. — Chlorid, Einw. auf *o*-Nitrophenolnatrium *C. A. Bischoff* 2 1596.

$C_4H_8O_3$ Oxy-i-buttersäure, Bild. aus γ,δ-i-Octensäure *E. Fromm, W. Lischke* 1 1195, 1205.

$C_4H_8O_4$ *bimol.* Glykolaldehyd, Constitut. *A. Wohl, C. Neuberg* 3 3097.

$C_4H_8N_4$ C_1C^1-Dimethyl-osotetrazin, Bild., Eig., Anal., Monobenzoyl- und Dibenzoyl-Verb., Salze *H. v. Pechmann, W. Bauer* 1 645.

C_4H_8S Vinyl-äthyl-sulfid, Bild., Eig., Anal. d. $HgCl_2$-Doppelsalzes, Einw. von Jodmethyl *D. Stroemholm* 1 840.

$C_4H_8S_2$ Diäthylendisulfid, Einw. von Jodmethyl *D. Stroemholm* 1 837.

C_4H_9Cl *n*-Butylchlorid, Einw. auf Benzol + $AlCl_3$ *T. Estreicher* 1 439.
Chlor-2-butan (*sec. n*-Butylchlorid), Darst., Eig., Einw. auf Benzol + $AlCl_3$ *T. Estreicher* 1 438.

$C_4H_{10}O$ Aethyläther, Schmp. *A. Ladenburg, C. Krügel* 1 638; Entwässer. mittels $CaCl_2$ nach Squibb *A. Lachman* 1 1031; Bild., Eig., Anal. von Hg-Substitutionsprodd. *K. A. Hofmann, J. Sand* 1 1350, 2 2692.
tert. Butylalkohol, Hg-Substitutionsprodd. *K. A. Hofmann, J. Sand* 1 1356.

$C_4H_{10}O_2$ Diäthylperoxyd, Darst., Eig., Anal., Mol.-Gew., Reduct., Bestimm. d. activ. Sauerstoffs; Verbrennungserscheinungg., Constitut. *A. Baeyer, V. Villiger* 3 3388.

$C_4H_{10}N_4$ Diacetyl-osazon. — *symm.* Dibenzoylverb., Bild., Eig., Ueberf. in Dimethyl-osotetrazin *H. v. Pechmann, W. Bauer* 1 645.

$C_4H_{10}Zn$ Zinkäthyl, Einw. auf Stickstoff-Sauerstoff-Verbb. (Diphenylnitrosamin, Nitrosobenzol, Nitroäthan) *A. Lachman* 1 1023, 1031.

$C_4H_{12}N_2$ Diamino-1.3-butan, Bild. aus Methylacetoacil bezw. -Trimethylenharnstoff, Eig., Anal., Salze *J. Tafel, A. Weinschenk* 3 3381.

$C_4O_4Cl_6$ *symm.* Hexachlor-acetylsuperoxyd, Bild., Eig. *L. Vanino, E. Uhlfelder* 1 1045.

$C_4N_2Hg_1$ Dimercuriäthancyanid, Bild., Eig., Anal., Constitut., Einw. von H_2S u. HCl *K. A. Hofmann, E. Eichwald* 1 1338.

4 III

$C_4HN_2Cl_3$ Trichlor-2.4.6-pyrimidin, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Pyrimidin *S. Gabriel* 3 3667.

$C_4H_2O_4N_2$ Alloxan, Quantitat. Bild. von Harnstoff aus — *Ad. Jolles* 1 1248.

$C_4H_3O_4N_3$ Violursäure, Dissociationswärme d. — u. d. Wassers *R. Abegg* 1 393, 626.

$C_4H_3N_3S$ Dicyan-2.4-dihydroazthiotetrid, Bild., Eig., Anal., $AgNO_3$- u. $HgCl_2$-Doppelsalz, Acetylverb., Amidoxim u. Acetylverbb. dess. *G. Hellsing* 2 1778.

$C_4H_4O_2N_2$ Pyrazol-carbonsäure-3(5), Bild. aus Acrylsäure, bezw. Pyrazolin-carbonsäure-3(5), Eig., Anal. *H. v. Pechmann, E. Burkard* 3 3595.
Uracil, Methylir. *R. Behrend, F. C. Meyer* 1 621, 624.

$C_4H_4O_3N_2$ Barbitursäure, Elektrolyt. Reduct., Darst. *J. Tafel, A. Weinschenk* 3 3383; Einw. von $POCl_3$, Ueberf. in Pyrimidin *S. Gabriel* 3 3666.

$C_4H_4O_3N_4$ Amino-4-*i*-nitroso-5-dioxy-2.6-pyrimidin (*i*-Nitroso-iminobarbitursäure), Bild., Eig., Reduct. zu Dioxy-2.6-diamino-4.5-pyrimidin *W. Traube* 1 1382; Darst., Eig., Na-Salz, Reduct. *ders.* 3 3044.

$C_4H_4O_4N_4$ Bisdiazoessigsäure, Erkenn. d. Triazoessigsäure (von

Curtius) als —; Darst., Ueberf. in d. Diäthylester, Eig., Mol.-Gew. dess., Hydrate, Verh. beim Erhitzen, Bild., Eig., Anal. d. wasserfreien —, Verh. gg. KOH, Ueberf. in *symm. N*-Dihydrotetrazin *A. Hantzsch, O. Silberrad* 1 59, 64, 71; Ueberf. in Bisazoxyessigsäure u. Rückbild. aus letzt., Reduct. *A. Hantzsch, M. Lehmann* 3 3668.

N-Dihydrotetrazin-*C*-dicarbonsäure, Bildd., Eig., Anal., Salze, Constitut., Ueberf. in *symm. N*-Dihydrotetrazin *A. Hantzsch, O. Silberrad* 1 59, 75; Darst., vergl. auch *A. Hantzsch, M. Lehmann* 3 3679 Anm.

polym. Bisdiazoessigsäure. — Aethylester, Bild., Eig., Anal. *A. Hantzsch, O. Silberrad* 1, 79.

$C_4H_4O_4Cl_2$ *symm.* Dichlor-acetylperoxyd, Bild., Eig., Anal. *L. Vanino, E. Uhlfelder* 1 1043.

$C_4H_4O_4Cl_6$ Dichloralperoxydhydrat, Bildd., Eig., Anal., Constitut., Mol.-Gew. *A. Baeyer, V. Villiger* 2 2481.

$C_4H_4O_5N_2$ Alloxan, s. $C_4H_2O_4N_2$.

$C_4H_4O_8N_4$ Bis-azoxyessigsäure, Ident. d. Trisazoxyessigsäure von Curtius mit —; Constitut., Darst., Eig., Anal., Reduct., Salze, Ester, Ueberf. in Bisazoxymethan u. Hydraziessigsäure *A. Hantzsch, M. Lehmann* 3 3668.

$C_4H_4O_6Cu$ Kupferoxyd-weinsäure, Bild., Eig., Anal. von Salzen *F. Bullnheimer, E. Seitz* 1 822.

C_4H_5ON Allylcyanat, Darst., Eig., Ueberf. in Harnstoffe *E. Menne* 1 660.

$C_4H_5O_2N$ Succinimid, Darst., elektrolyt. Reduct. zu Pyrrolidon *J. Tafel, M. Stern* 2 2225. — *N*-Acetylverb., Bild., Eig., Anal. *dies.* 2 2225 Anm.

$C_4H_5O_2N_3$ Cyanacetyl-harnstoff, Darst., Eig., Anal., Ueberf. in Dioxy-2.6-amino-4-pyrimidin *W. Traube* 1 1380, 3 3043.

Amino-4-dioxy-2.6-pyrimidin (Imino-barbitursäure), Bild., Eig., Anal.; *i*-Nitrosoverb. *W. Traube* 1 1381; Darst., *s*-Nitrosoverb. *ders.* 3 3044.

$C_4H_5O_2N_5$ Diamino-2.4-*i*-nitroso-5-oxy-6-pyrimidin, Bild., Eig., Anal.; Reduct. zu Oxy-6-triamino-2.4.5-pyrimidin *W. Traube* 1 1376.

$C_4H_5O_2Br$ Brom-methacrylsäure, Bild. aus Citradibrombrenzweinsäure, Condensat. mit Phenylhydrazin *F. Fichter, J. Enzenauer, E. Uellenberg* 1 498.

$C_4H_5O_3N_3$ Uramil, Einw.: von Phenyl-*i*-cyanat *E. Fischer* 2 1701; von Aethyl-*i*-cyanat *E. F. Armstrong* 2 2308.

$C_4H_5O_3Br$ *α*-Brom-acetessigsäure. — Aethylester, Bild. aus *β*-Bromaminocrotonsäureester, Eig., Anal. *R. Behrend, H. Schreiber* 1 266.

$C_4H_5N_3S_2$ Chrysean, Verh., Salze, Acetylverb., Condensat. mit Aldehyden u. Ketonen, Ueberf. in Dihydroazdithine u. Dihydroazthiotetride *G. Hellsing* 2 1774.

$C_4H_6ON_4$ Cyanacetyl-guanidin, Bild., Eig., Anal., Umlager. in Oxy-6-diamino-2.4-pyrimidin *W. Traube* 1 1375.

Diamino-2.4-oxy-6-pyrimidin, Bild., Eig., Anal., Sulfat, i-Nitrosoverb. *W. Traube* 1 1375.

$C_4H_6O_2N_2$ Hydrouracil, Bild., Eig., Anal., Ag-Salz, Ueberf. in Trimethylenharnstoff *J. Tafel, A. Weinschenk* 3 3385.

Pyrazolin-carbonsäure-5. — Methylester, Bild., Eig., Einw. von Brom *H. v. Pechmann, E. Burkard* 3 3695.

$C_4H_6O_2N_4$ Diamino-4.5-dioxy-2.6-pyrimidin (Imino-uramil), Bild., Eig., Anal., Sulfat, Formylverb. *W. Traube* 1 1382; Formylverb., Ueberf. in Xanthin u. Harnsäure *ders.* 3 3044.

$C_4H_6O_3N_4$ Allantoin, Quantitat. Bild. von Harnstoff aus — *Ad. Jolles* 1 1248.

$C_4H_6O_4N_2$ Methyl-oxalursäure, Bild. aus α- u. β-Dimethyluracil *R. Behrend, F. C. Meyer* 1 621, 624.

$C_4H_6O_9Mo$ Molybdänweinsäure, Bild., Eig., Anal., opt. Verh. von Salzen *A. Rosenheim, H. Itzig* 1 711.

$C_4H_6O_9W$ Wolframweinsäure, Bild., Eig., Anal., opt. Verh. von Salzen *A. Rosenheim, H. Itzig* 1 707.

$C_4H_6SHg_2$ Aethenquecksilbersulfid, Bild., Eig., Anal. *K. A. Hofmann, J. Sand* 1 1353.

C_4H_7ON γ-Cyan-propylalkohol, Reduct. zu δ-Amino-butylalkohol *L. Henry* 3 3170.

Pyrrolidon, Darst. aus Succinimid, Eig., Anal., Hydrat, Salze, Hg-Verb., Bromir., Acetylverb. u. Reduct. ders. zu *N*-Aethyl—, Ueberf. in γ-Aminobuttersäure, *N*-Alkylderiv. *J. Tafel, M. Stern* 2 2226, 2235.

$C_4H_7ON_5$ Triamino-2.4.5-oxy-6-pyrimidin, Bild., Eig., Anal. d. Sulfats, Ueberf. in Guanin *W. Traube* 1 1377.

$C_4H_7O_2N$ Methyl-äthyl-i-nitrosoketon, Ueberf. in Amino-2-butanol-3 *E. Strauss* 3 2827.

β-Amino-crotonsäure. — Aethylester, Einw.: von Acetbromamid, Acetchloramid u. Na-Hypochlorit *R. Behrend, H. Schreiber* 1 265; von Phenyl-i-cyanat u. Phenylsenföl *R. Behrend, F. C. Meyer* 1 622.

$C_4H_7O_2Br$ α-Brom-buttersäure, Darst., Eig., Ueberf. in α-Amino-buttersäure *E. Fischer, A. Mouneyrat* 2 2387. — Aethylester, Verkett.: mit Phenol *C. A. Bischoff* 1 931; mit d. Na Salzen: d. Kresole *ders.* 1 1251; d. o-, m- u. p-Xylenols *ders.* 1 1262; d. Carvacrols, Thymols u. ps-Cumenols *ders.* 1 1271; d. α- u. β-Naphtols *ders.* 1 1388; d. Guajacols *ders.* 1 1392; d. Oxybenzoësäureäthylester 1 1402; mit o-, m- u. p-Nitrophenol *ders.* 2 1594; mit gechlort. u. gebromt. Phenolen *ders.* 2 1603; mit Brenzcatechin *ders.* 2 1663; mit Resorcin u. Orcin *ders.* 2 1676; mit Hydrochinon *ders.* 2 1686.

α-Brom-i-buttersäure. — Aethylester, Verkett.: mit Phenol *C. A. Bischoff* 1 933; mit d. Na-Salzen: d. Kresole *ders.* 1 1252; d. o-, m- u. p-Xylenols *ders.* 1 1263; d. Carvacrols, Thymols u. ps-Cumenols *ders.* 1 1271; d. α- u.

β-Naphtols *ders.* 1 1388; d. Guajacols *ders.* 1 1392; d. Oxybenzoësäureäthylester *ders.* 1 1403; mit *o*-, *m*- u. *p*-Nitrophenol *ders.* 2 1592; mit gechlort. u. gebromt. Phenolen *ders.* 2 1603; mit Brenzcatechin *ders.* 2 1668; mit Resorcin u. Orcin *ders.* 2 1676; mit Hydrochinon *ders.* 2 1686.

$C_4H_7O_3N$ α-Oximino-buttersäure. — Aethylester, Bild. aus α-Aethylacetessigsäureester, Eig., Anal. *W. Dieckmann, A. Groeneveld* 1 600 Anm.

$C_4H_7O_4N$ Amino-bernsteinsäure (Asparaginsäure). — Monamid (Asparagin), Verh. beim Erhitzen mit Glycerin *L. Balbiano, D. Trasciatti* 2 2335.

C_4H_7JHg Butenquecksilberjodid, Bild., Eig., Anal. *K. A. Hofmann, J. Sand* 1 1358.

$C_4H_8ON_2$ Propylen-*ps*-harnstoff, Darst. von Derivv. *E. Menne* 1 660.

Trimethylenharnstoff, Bild. aus Barbitursäure, bezw. Hydrouracil, Eig., Anal., Pikrat *J. Tafel, A. Weinschenk* 3 3386.

$C_4H_8ON_4$ α-Semicarbazino-propionitril, Bild., Eig., Anal. von Acylderivv. d. —, Ueberf. ders. in Alkyl-5-oxy-3-triazol-1-propionsäuren *J. R. Bailey, S. F. Acree* 2 1524.

$C_4H_8O_3N_2$ Asparagin, s. u. $C_4H_7O_4N$, Asparaginsäure, Monamid d. —.

Diacetyldioxim, Bild., Eig., Anal. d. Doppelverbb. mit Pyridin u. Aethylenglykol *P. Petrenko-Kritschenko* 1 856.

$C_4H_8O_4S_2$ Tetramethylendisulfon-1.3, Alkylir. *A. Köts* 1 1121.

$C_4H_9O_2N$ *d*-α-Amino-buttersäure, Bild., Eig., Anal., Chlorhydrat, Benzoylverb. *E. Fischer, A. Mouneyrat* 2 2390.

l-α-Amino-buttersäure, Bild., Eig., Anal. d. Benzoylverb. *E. Fischer, A. Mouneyrat* 2 2392.

racem. α-Amino-buttersäure, Darst., Spalt., Eig., Benzoylverb., Benzolsulfoverb. *E. Fischer, A. Mouneyrat* 2 2388.

γ-Amino-buttersäure, Bild. aus Pyrrolidon, Eig., Anal. von Salzen, Chlorhydrat d. Aethylesters *J. Tafel, M. Stern* 2 2230.

α-Amino-*i*-buttersäure, Darst. mittels NH_4-Cyanid, Anal. d. Cu-Salzes *W. Gulewitsch* 2 1900.

$C_4H_9O_3N$ Nitro-3-butanol-2, Bild., Eig., Reduct. *L. Henry* 3 3170.

$C_4H_9O_3N_3$ α-Semicarbazino-propionsäure, Bild., Eig., Anal. von Acylderivv. d. — u. ihres Aethylesters, Ueberf. ders. in Alkyl-5-oxy-3-triazol-1-propionsäuren u. Amino-3-Biazolon-, bezw. -Thiobiazolon-5-Propionsäureäthylester-1 *J. R. Bailey, S. F. Acree* 2 1523.

$C_4H_{10}O_2Hg$ Butanolqueckailberhydroxyd, Bild., Eig., Anal., Constitut. von Salzen d. — *K. A. Hofmann, J. Sand* 1 1356.

$C_4H_{10}O_2Hg_2$ Aethyläther quecksilberhydroxyd, Bild., Eig., Anal. von Salzen d. — *K. A. Hofmann, J. Sand* 1 1351. — Bromid, Darst., Eig., Anal. *dies.* 2 2693. — Chlorid, Darst., Eig., Anal., $HgCl_2$-Doppelsalz *dies.* 2 2693.

$C_4H_{10}O_4S$ Diäthylsulfat, Alkylir. von H_2O_2 mit — *A. Baeyer, V. Villiger* 3 3388.

$C_4H_{10}NBr$ Amino-2-brom-3-butan, Bild., Eig., Anal. d. Pikrats, Ueberf. in Butylen-*ps*-thioharnstoff, β,γ-Dimethyl-μ-phenyl-Oxazolin u. -Thiazolin, β,γ-Dimethyl-μ-mercapto-thiazolin *E. Strauss* 3 2828.

$C_4H_{11}ON$ δ-Amino-butylalkohol (Amino-4-butanol-1), Bild., Eig., Anal. *L. Henry* 3 3170.

bisec. Amino-*i*-butylalkohol (Amino-2-butanol-3), Bild. aus *i*-Nitroso-Methyl-äthyl-keton, Eig., Anal., Pt-Salz, Einw. von Phenylsenföl u. HBr *E. Strauss* 3 2827; Bild. aus Nitro-3-butanol-2, Eig., Anal. *L. Henry* 3 3170.

Diäthylhydroxylamin, Darst. aus Zinkäthyl u. Diphenylnitrosamin, Eig., Anal., Salze, Addit. von Jodäthyl *A. Lachman* 1 1024.

$C_4H_{12}OS$ Dimethyl-äthyl-sulfiniumhydroxyd, Bild. bei d. Einw. von Jodmethyl auf Vinyl-äthyl-sulfid, Anal. d. Pt-Salzes *D. Stroemholm* 1 841.

$C_4H_{13}ON$ Tetramethylammoniumhydroxyd, Verh. d. — u. seiner Salze in d. Wärme *A. Lachman* 1 1036.

4 IV

C_4H_6ONHg Allylalkohol-quecksilbercyanid, Bild., Eig., Anal. *J. Sand, K. A. Hofmann* 1 1362.

C_4H_6ONBr Brom-pyrrolidon, Bild., Eig., Anal. *J. Tafel, M. Stern* 2 2229.

$C_4H_6ON_4S$ Cyan-2-dihydroazthiotetrid-amidoxim-4, Bild., Eig., Anal., Acetylverbb. *G. Hellsing* 2 1779.

$C_4H_8O_2NCl$ β-Chloramino-crotonsäure. — Aethylester, Bild., Eig. *R. Behrend, H. Schreiber* 1 266.

$C_4H_8O_2NBr$ β-Bromamino-crotonsäure. — Aethylester, Bild. in 2 Isomeren, Eig., Anal., Ueberf. in α-Bromacetessigsäureester *R. Behrend, H. Schreiber* 1 265.

$C_4H_8OCl_2Hg_2$ Aethylätherquecksilberchlorid, Bild., Eig., Anal. *K. A. Hofmann, J. Sand* 1 1351.

$C_4H_8OBr_2Hg_2$ Aethylätherquecksilberbromid, Bild., Eig., Anal. *K. A. Hofmann, J. Sand* 1 1351; Auffass. als Aethanolmercuribromid *E. Bülmann* 2 1648.

C_4H_9OClHg Butanolquecksilberchlorid, Bild., Eig., Anal. *K. A. Hofmann, J. Sand* 1 1357.

C_4H_9OBrHg Butanolquecksilberbromid, Bild., Eig., Anal., Verb. mit NH_3 *K. A. Hofmann, J. Sand* 1 1357.

$C_4H_{10}O_2SHg_2$ Aethanolquecksilbersulfid, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in d. Sulfhydrat *K. A. Hofmann, J. Sand* 1 1350.

$C_4H_{10}O_6S_2Hg_2$ Aethanolquecksilbersulfat, Bild., Eig., Anal. *E. Bülmann* 2 1647.

4 V

$C_4H_{13}ONBrHg$ Verb. d. Butanolquecksilberbromids mit Ammoniak Bild., Eig. Anal. *K. A. Hofmann, J. Sand* 1 1357.

C_5-Gruppe.

C_5H_6 *cyclo*-Pentadiën, Ketonreactt. d. —, Verh. gg. Aethylnitrit, bezw. Aethylnitrat + Na-Aethylat, Oxalester, Diazoverbb., Aldehyde u. Ketone *J. Thiele* 1 666; Derivv. d. — (Anlager. von HCl; Einw. von Ammoniak, Anilin u. Piperidin auf Chlor-*cyclo*-penten). *F. Noelding* 3 3348.

C_5H_{10} Amylen (Trimethyl-äthylen), Absorpt. von Sauerstoff *C. Engler* 1 1094.

5 II

$C_5H_4O_2$ Furfurol, Bild. bei d. Hydrolyse d. Traganths, Nachweis neben Methyl-Furfurol (Maquenne'sche Probe, Salzsäure-Spectralreact.) *J. A. Widtsoe, B. Tollens* 1 134, 145; Bild. aus versch. Traganth-Sorten, quantitat. Bestimm. *A. Hilger, W. E. Dreifus* 1 1181; *p*-Nitrophenylhydrazon *F. Feist* 3 2098; Nachweis in Nelkenöl *H. Walbaum* 3 2994 Anm.; Einw. d. Caro'schen Säure, Bild. von δ-Oxyfurfurol, Oxybrenzschleimsäure, Bernsteinsäure u. Ameisensäure aus — *C. F. Cross, E. J. Bevan, J. F. Briggs* 3 3132.

$C_5H_4O_3$ Furfuran-α-carbonsäure (Brenzschleimsäure), Condensat. mit Essigester *S. S. Sandelin* 1 492.

δ-Oxy-furfurol, Bild., Eig., Anal. d, Phenyl- u. Methylphenyl-Hydrazone, Verh. gg. Phloroglucin *C. F. Cross, E. J. Bevan, J. F. Briggs* 3 3135.

$C_5H_4O_4$ δ-Oxy-furfuran-α-carbonsäure (δ-Oxy-brenzschleimsäure), Bild., Eig., Zerfall in Bernstein- u. Ameisen-Säure *C. F. Cross, E. J. Bevan, J. F. Briggs* 3 3133.

C_5H_5N Pyridin, Doppelverbb. mit β-Benzildioxim u. Diacetyldioxim *P. Petrenko-Kritschenko* 1 855. — 1.2-Wismuthchlorid-Doppelsalz, Bild., Eig., Anal. *O. Hauser, L. Vanino* 2 2272.

$C_5H_5N_5$ Amino-6-purin (Adenin), Bild. von Harnstoff u. Glykocoll aus — *A. Jolles* 1 1248.

$C_5H_6O_4$ Citraconsäure, Einw. von Diazomethan *H. v. Pechmann, E. Burkard* 3 3597. — Diäthylester. Addit. von Na-Malonsäure- u. Na-Alkylmalonsäure-Estern *A. Michael* 3 3741, 3751, 3757.

Glutaconsäure, Bild. aus β-Oxyglutarsäure *F. Fichter, C. Dreyfus* 2 1452; Polymerisat. *H. v. Pechmann* 3 3323.

Mesaconsäure, Einw. von Diazomethan *H. v. Pechmann, E. Burkard* 3 3597.

$C_5H_6O_5$ Aceto-malonsäure. — Diäthylester, Zur Bild. aus Natracetessigester u. Chlorkohlensäureester *L. Claisen, E. Haase* 3 3783. — Anilid d. Diäthylesters, Bild. aus d. Iminoverb., Eig., Anal. *R. Behrend, F. C. Meyer* 1 623.

Acetondicarbonsäure. — Anilid d. Monoäthylesters, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in α-Chinolon-γ-essigsäure *E. Besthorn, E. Garben* 3 3445. — Diäthylester, Einw.: d. Na-Verb. auf Dichlor-2.3-naphtochinon-1.4 *F. Michel* 2

2408; auf Anilin *E. Besthorn, E. Garben* 3 3439; auf *m*-Phenylendiamin *dies.* 3 3448. — Dianilid, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Chinolon-*γ*-essigsäure *E. Besthorn, E. Garben* 3 3448.

Ketonsäure $C_5H_6O_5$, Bild. aus Furfurol, Eig. *C. F. Cross, E. J. Bevan, J. F. Briggs* 3 3138.

C_5H_7Cl Chlor-*cyclo*penten, Darst., Eig., Einw. von Ammoniak, Anilin u. Piperidin *F. Noeldechen* 3 3348.

$C_5H_8O_2$ Acetylaceton, Einw. d. Na-Verb.: auf Dichlor-2.3-naphtochinon-1.4 *F. Michel* 2 2405; auf Dichlor-3.4-, Chlor-3-brom-4-, Chlor-3-Dibrom-3.4- u. Brom-3-Naphtochinon-1.4 *H. Hirsch* 2 2415; Condensat. mit Aethylmercaptan *Th. Posner* 3 2990.

Acetyl-propionyl, Condensat. mit Aethylmercaptan *Th. Posner* 3 2987.

Allyl-essigsäure, Bild. aus Allylaceton *J. v. Braun, F. Stechele* 2 1412.

$C_5H_8O_3$ Lävulinsäure, Elektrolyse d. K-Salzes *H. Hofer* 1 655; Bild. aus Citral b *F. Tiemann, M. Kerschbaum* 1 882; Bild. aus Sorbinose, Anal. d. Ag-Salzes *R. H. Smith, B. Tollens* 1 1286; Bild. aus Allylaceton, Semicarbazon *J. v. Braun, F. Stechele* 2 1473; Bild. aus Strophantobiose-methyläther, Anal. d. *p*-Nitrophenylhydrazons *F. Feist* 2 2095; *p*-Nitrophenylhydrazon *ders.* 2 2099. — Hg-Salz, Bild., Eig., Anal., elektr. Leitfähigk., Ueberf. in Hg- — *H. Ley* 1 1011. — Semicarbazon, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Methyl-3-pyridazinon *H. v. Pechmann* 3 3337.

α-Methyl-acetessigsäure. — Aethylester, Nitrosir. mittels Aethylnitrit, Ueberf. in *α*-Oximinopropionsäureester *W. Dieckmann, A. Groeneveld* 1 600 Anm.; Verseifungsgeschw. *H. Goldschmidt, L. Oslan* 1 1152; Verh. gg. Na-Aethylat *W. Dieckmann* 2 2682.

$C_5H_8O_4$ Aethyl-malonsäure. — Diäthylester, Verh. gg. Na-Aethylat *W. Dieckmann* 2 2674 Anm.; Addit. d. Na-Verb. mit Crotonsäure-, Fumarsäure- u. Citraconsäure-Ester *A. Michael* 3 3732, 3743, 3751.

Glutarsäure, Bild. aus *γ*-Cyan-buttersäure, Eig., Anal. *W. Dieckmann* 1 589; Bild. aus Methylpentamethylen *W. Markownikoff* 2 1909.

Methyl-bernsteinsäure (Brenzweinsäure), Löslichk., racem. Natur d. neutr. inact. K- u. Na-Salze *J. Schlossberg* 1 1695; Bild. aus Menthon u. Pulegon *W. Markownikoff* 2 1909; Bild. aus Dimethyl-2.6-hepten-5-säure-1, Eig., Anal. *F. Tiemann, M. Kerschbaum, G. Lemme* 3 2959; Bild. aus Dicrotonsäure, *β,δ*-Dimethyllävulinsäure u. *β*-Methyl-*γ,δ*-hexensäure, Eig., Anal. *H. v. Pechmann* 3 3324, 3334.

$C_5H_8O_5$ *β*-Oxy-glutarsäure. — Diäthylester, Bild., Eig., Anal Ueberf. in Glutaconsäure *F. Fichter, C. Dreyfus* 2 1452.

$C_5H_{10}O$ Diäthylketon, Einw. d. Caro'schen Säure *A. Baeyer, V. Villiger* 1 125, 2 2483.

Methyl-propyl-keton, Bild. deh. Elektrolyse von brenztrauben- + butter-saurem, bezw. lävulin- + essig-saurem Kalium, Schmp. u. Anal. d. Semicarbazons *H. Hofer* 1 655.

i-Valeraldehyd, Ueberf. von Anilverbb. d. — in alkylsubstituirt. Hofmann'sche Basen *A. Eibner, G. Purucker* 3 3653.

$C_5H_{10}O_2$ Diäthylketonhyperoxyd, Bild., Eig., Anal. d. *polymeren* —, Spalt. deh. Schwefelsäure *A. Baeyer, V. Villiger* 1 126.

i-Valerianasäure, Bild. aus *α-i*-Methylheptenon u. *i*-Geraniumsäure. Anal. d. Amids u. Ag-Salzes *F. Tiemann, H. Tigges* 1 563, 566.

$C_5H_{10}O_3$ *β*-Oxy-*i*-valeriansäure, Bild. aus *i*-Octolacton, Anal. d. Ca-Salzes *E. Fromm, W. Lischke* 1 1197, 1207.

$C_5H_{10}O_5$ *d*-Arabinose, Bild. bei d. Hydrolyse d. Traganths, Verh. gg. Brom u. Cd-Carbonat *J. A. Widtsoe, B. Tollens* 1 136; Bild. aus versch. Traganth-Sorten, quantitat. Bestimm. *A. Hilger, W. E. Dreyfus* 1 1181; Bild. aus Galactoarabinose *O. Ruff, G. Ollendorf* 2 1803.

l-Arabinose, Amylmercaptal, Diphenylhydrazon *C. Neuberg* 2 2253.

racem. Arabinose, Isolir. aus Pentoseharn, Eig., Anal., Ident. d. »Harnpentose« von Salkowski mit —, Diphenylhydrazon, Phenylosazon, Amylmercaptal, *p*-Bromphenyl-Hydrazon u. -Osazon, Benzyl-phenyl-hydrazon, Methyl-phenyl-hydrazon *C. Neuberg* 2 2243.

d-Lyxose, Darst. aus Galactonsäure, Eig., Anal., krystallograph. Untersuch. (A. Sachs), opt. Verh., Benzyl-phenylhydrazon, Reduct. zu *d*-Arabit *O. Ruff, G. Ollendorf* 2 1799; Ueberf. in *d*-Galacton- u. *d*-Talon-Säure *E. Fischer, O. Ruff* 2 2146.

d-Xylose, Bild. bei d. Hydrolyse d. Traganths, Bertrand-sche —-React. *J. A. Widtsoe, B. Tollens* 1 136; Bild. aus *d*-Gulonsäurelacton, Eig., Anal., $CdBr_2$-Doppelsalz *E. Fischer, O. Ruff* 2 2145.

l-Xylose, Bild. aus *l*-Gulonsäure, Eig., Anal. *E. Fischer, O. Ruff* 2 2143.

d,l-Xylose, Bild., Eig., Einw. von Phenylhydrazin *E. Fischer, O. Ruff* 2 2145.

$C_5H_{10}O_6$ Xylonsäure, Bild. d. —-$CdBr_2$-Doppelsalzes aus Xylose (Bertrand'sche React.) *J. A. Widtsoe, B. Tollens* 1 136 Anm.

$C_5H_{11}N$ Piperidin, Einw. von Pikrylchlorid *E. Wedekind* 1 430.

$C_5H_{12}O$ Dimethyl-äthyl-carbinol, Ueberf. in Dimethyl-äthyl-essigsäureanhydrid *H. v. Pechmann, O. Ansel* 1 621.

$C_5H_{12}O_5$ *d*-Arabit, Darst. aus *d*-Lyxose, Eig., Amylmercaptal *O. Ruff, G. Ollendorff* 2 1802.

$C_5H_{12}N_2$ *C*-Methyl-piperazin, Bild. aus d. Di-*p*-toluolsulfoverb.,

Eig., Anal. d. Au-Salzes u. d. Thiocarbamats *W. Esch, W. Marckwald* 1 763.

Trimethylenäthylendiamin, Derivv. d. — *W. Esch, W. Marckwald* 1 761.

$C_5H_{12}S$ Aethyl-i-propyl-sulfid, Bild., Eig., Anlager. von Jodmethyl *D. Stroemholm* 1 828.

Aethyl-n-propyl-sulfid, Bild., Eig., Addit. von Jodmethyl *D. Stroemholm* 1 830.

5 III

$C_5H_4ON_4$ Oxy-6-purin (Hypoxanthin), Bild. von Harnstoff u. Glykocoll aus — *A. Jolles* 1 1248.

$C_5H_4O_2N_4$ Dioxy-2.6-purin (Xanthin), Quantitat. Bild. von Harnstoff aus — *Ad. Jolles* 1 1248, 2 2120; Bild. aus synthet. Guanin, Eig., Anal. *W. Traube* 1 1380; synthet. Aufbau aus Cyanessigsäure, Bild. aus Amino-4-formylamino-5-dioxy-2.6-pyrimidin, Eig., Anal., Umwandl. in Bromcaffeïn *ders.* 3 3035, 3045.

$C_5H_4O_3N_4$ Harnsäure, Quantitat. Bild. von Harnstoff aus — *Ad. Jolles* 1 1248, 2 2120; aromat. Derivv. d. — *E. Fischer* 2 1701; synthet. Aufbau aus Cyanessigsäure, Bild. aus Amino-4-dioxy-2.6-pyrimidin-urethan-5, Eig., Anal., Oxydat. zu Allantoïn *W. Traube* 3 3035, 3046.

$C_5H_4O_3Br_6$ Hexabromdimethyl-trioxin, Bild., Eig., Anal. *A. Pinner* 2 1432.

$C_5H_4O_4N_2$ Pyrazol-dicarbonsäure-3.5, Bild. aus 3(5)-Dipyrazyläthan-5(3)-dicarbonsäure, Eig., Anal., K-Salz, Ueberf. in Pyrazol *Th. Gray* 1 1223.

Pyrazol-dicarbonsäure-4.5, Bild. aus Pyrazolin-dimethylenpikrinsäure u. Pyrazol-dimethylendinitrophenol, Eig., Anal. *H. v. Pechmann* 1 630.

C_5H_4NCl α-Chlor-pyridin, Einw. von K-Sulfhydrat u. K-Sulfid *W. Marckwald, W. Klemm, H. Trabert* 2 1556.

C_5H_5ON α-Pyrrolaldehyd, Darst., Eig., Anal., krystallograph. Untersuch. (Grubenmann), Bisulfitverb., Phenylhydrazon, *p*-Nitrophenylhydrazon, Oxim, Oxydat. zu α-Pyrrolcarbonsäure *E. Bamberger, G. Djierdjian* 1 536.

$C_5H_5ON_5$ Amino-2-oxy-6-purin (Guanin), Bild. von Harnstoff u. Glykocoll aus — *Ad. Jolles* 1 1248; Bild. aus Oxy-6-triamino-2.4.5-pyrimidin, Eig., Anal., Salze, Ueberf. in Xanthin *W. Traube* 1 1378.

$C_5H_5O_2N$ Nitro-*cyclo*-pentadiën, Bild., Eig., Anal. von Salzen *J. Thiele* 1 670.

Pyrrol-α-carbonsäure, Bild. aus α-Pyrrolaldehyd, Eig., Anal., Methylester *E. Bamberger, G. Djierdjian* 1 541.

C_5H_5NS α-Pyridyl-mercaptan (α-Thiopyridon), Bild., Eig., Anal., Salze, Einw. von Jodmethyl, Chloressigsäure, Oxydat. zum Disulfid u. zur Sulfosäure *W. Marckwald, W. Klemm, H. Trabert* 2 1556.

$C_5H_6O_2N_2$ Methyl-3(5)-pyrazol-carbonsäure-5, Bild. aus Methyl-5-pyrazolin-dicarbonsäure-4.5, Eig., Anal., Ueberf. in Methyl-3(5)-pyrazol *H. v. Pechmann, E. Burkard* 3 3598.
Methyl-4-pyrazol-carbonsäure-3(5), Bild., Eig., Anal., Ester, Ueberf. in Methyl-4-pyrazol *H. v. Pechmann, E Burkard* 3 3593.
Methyl-uracil, Elektrolyt. Reduct. *J. Tafel, A. Weinschenk* 3 3378.

$C_5H_6O_3N_4$ Amino-4-formylamino-5-dioxy-2.6-pyrimidin, Bild., Eig., Anal. *W. Traube* 1 1383; Darst., Eig., Na-Salz, Ueberf. in Xanthin *ders.* 3 3044.
Methyl-3-imino-4-*i*-nitroso-5-barbitursäure, Bild., Eig., Anal., Reduct. *W. Traube* 3 3048.

$C_5H_6O_4N_2$ Pyrazolin-4.5-dicarbonsäure. — Dimethylester, Bild. aus Maleïnsäureester, Eig., Anal. *H. v. Pechmann, E. Burkard* 3 3590 Anm.

$C_5H_6O_4N_4$ Amino-4-dioxy-2.6-pyrimidin-carbaminsäure-5. — Aethylester, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Harnsäure *W. Traube* 3 3045.

$C_5H_6O_4Cl_2$ Dichloralmethylenglykolat, Erkenn. als Hexachlordimethyltetroxan *A. Pinner* 2 1432.

$C_5H_6O_4Br_2$ Citradibrombrenzweinsäure, Einw. von Phenylhydrazin *F. Fichter, J. Enzenauer, E. Uellenberg* 1 494.

$C_5H_7O_2N$ γ-Cyan-buttersäure (Halbnitril d. Glutarsäure), Bild., Eig., Anal., Salze, Ueberf. in Glutarsäure *W. Dieckmann* 1 588.

$C_5H_7O_2N_3$ Methyl-3-amino-4-dioxy-2.6-pyrimidin (Methyl-3-imino-4-barbitursäure), Bild., Eig., Anal., *i*-Nitrosoverb. *W. Traube* 3 3039, 3047.
symm. Methyl-cyanacetyl-harnstoff, Darst., Eig., Anal., Constitut., Ueberf. in Methyl-3-amino-4-dioxy-2.6-pyrimidin *W. Traube* 3 3038, 3047.

$C_5H_7O_4N$ Imino-acet-malonsäure. — Anilid d. Aethylesters, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Acetmalonesteranilid *R. Behrend, F. C. Meyer* 1 623.

$C_5H_7O_4N_3$ Amino-3-biazolon-5-propionsäure-1. — Aethylester, Bild., Eig., Anal. *J. R. Bailey, S. F. Acree* 2 1537.

$C_5H_8ON_2$ Methyl-3-pyridazinon, Bild. aus Lävulinsäure-semicarbazon, Eig., Anal. *H. v. Pechmann* 3 3338.

$C_5H_8O_2N_2$ Methyl-4-pyrazolin-carbonsäure-5. — Methylester, Bild., Eig., Einw. von Brom *H. v. Pechmann, E. Burkard* 3 3592.

$C_5H_8O_2N_4$ Methyl-3-diamino-4.5-dioxy-2.6-pyrimidin, Bild., Eig., Anal., Formylverb. u. Urethan *W. Traube* 3 3048.

$C_5H_8O_2Br_2$ α,δ-Dibrom-valeriansäure, Bild. aus γ-Brompropylbrommalonsäureester, Einw. von Ammoniak u. Aminen *R. Willstätter* 1 1163.

$C_5H_8O_2S$ Tetrahydrothiophen-α-carbonsäure, Anlager. von Jodmethyl *D. Stroemholm* 1 839.

$C_5H_8O_3Hg$ Allyloxyd-queckailberacetat, Bild., Eig., Anal. *E. Büllmann* 2 1645.

$C_5H_8O_4Hg_2$ Aethylätherqueckailbercarbonat, Bild., Eig., Anal. *K. A. Hofmann, J. Sand* 1 1852.

$C_5H_9O_2Br$ α-Brom-*i*-valeriansäure, — Aethylester, Verkett.: mit Phenol *C. A. Bischoff* 1 936; mit d. Na-Salzen: d. Kresole *ders.* 1 1253; d. *o*-, *m*- u. *p*-Xylenols *ders.* 1 1263; d. Carvacrols, Thymols u. *ps*-Cumenols *ders.* 1 1271; d. α- u. β-Naphtols *ders.* 1 1383; d. Guajacols *ders.* 1 1392; d. Oxybenzoësäureäthylester *ders.* 1 1403; mit *o*-, *m*- u. *p*-Nitrophenol *ders.* 2 1595; mit gechlort. u. gebromt. Phenolen *ders.* 2 1603; mit Brenzcatechin *ders.* 2 1668; mit Resorcin u. Orcin *ders.* 2 1676; mit Hydrochinon *ders.* 2 1686.

$C_5H_9NS_2$ β,γ-Dimethyl-μ-mercapto-thiazolin, Bild., Eig., Anal. *E. Strauss* 3 2830.

$C_5H_{10}ON_2$ Methylen-trimethylenharnstoff, Bild. aus Methyluracil, Eig., Anal., Salze, Ueberf. in Diamino-1.3-butan *J. Tafel, A. Weinschenk* 3 3379.

$C_5H_{10}O_6S_2$ Verb. aus Trimethylendisulfon u. Formaldehyd, Bild., Eig., Anal. *A. Kötz* 1 1124.

$C_5H_{10}NCl$ *N*-Chlor-piperidin (Piperylenchlorstickstoff), Bild. aus *N*-Methylpiperidin *R. Willstätter, F. Iglauer* 2 1641.

$C_5H_{10}N_2S$ Butylen-*ps*-thioharnstoff, Bild., Eig., Anal. von Salzen *E. Strauss* 3 2829.

$C_5H_{11}O_2N$ Amylnitrit, *i*-Diazotir. aromat. Amine dch. — u. Na-Aethylat *E. Bamberger, E. Rüst* 3 3511.

$C_5H_{12}O_2S_2$ Oxydiäthylendisulfid-methylhydroxyd. — Bromid, Bild., Eig., Anal. — Chlorid, Einw. von Chlor, Eig., Anal. d. Pt-Doppelsalzes *D. Strömholm* 1 836.

$C_5H_{12}O_3S$ Methyl-äthyl-thetinhydroxyd, Spaltungsversuche mit Weinsäure *D. Strömholm* 1 838.

$C_5H_{12}O_4S_2$ Methylendiäthylsulfon, Einw. von Formaldehyd *A. Kötz* 1 1123.

5 IV

$C_5H_5O_3NS$ Pyridin-α-sulfosäure, Bild., Eig., Anal., Salze *W. Marckwald, W. Klemm, H. Trabert* 2 1560.

$C_5H_7O_3N_3S$ Amino-3-thiobiazolon-5-propionsäure-1. — Aethylester, Bild., Eig., Anal. *J. R. Bailey, S. F. Acree* 2 1537.

$C_5H_7O_4NS$ α-Pyrrolalkohol-ω-sulfosäure. — Na-Salz, Bild., Eig., Anal. *E. Bamberger, G. Djierdjian* 1 539.

$C_5H_{10}O_2Cl_2S_2$ Dichlor-oxyäthylendisulfid-methylhydroxyd. — Chlorid, Bild., Eig., Anal., Pt-Salz *D. Strömholm* 1 836.

$C_5H_{11}O_2ClS_2$ Chlor-oxyäthylendisulfid-methylhydroxyd. — Chlorid, Bild., Eig., Anal. *D. Strömholm* 1 836.

C_6-Gruppe.

C_6H_6 Benzol, Einw. von *prim.* u. *sec.* Butylchlorid + $AlCl_3$ *T. Estreicher* 1 439; Einw. von Chlormonoxyd *R. Scholl, W. Noerr* 1 723; Doppelverbb.: mit Tetrahydropyronoximen *P. Petrenko-Kritschenko* 1 745; mit β-Benzildioxim *ders.* 1 855; Einw. von Bromcyan u. $AlCl_3$ *R. Scholl, W. Noerr* 1 1053; Untersuchch. üb. d. Ringsystem d. — I. Mittheil. Leuchten von Dämpfen aromat. Verbb., welche Teala-Strömen ausgesetzt werd., Definit. d. X-Zustandes d. — Ringes, Bezieh. dess. zur Chinonbild. *H. Kauffmann* 2 1725; Einw. von H_2O_2 *C. F. Cross, E. J. Bevan, Th. Heiberg* 2 2017; Jodir. *A. Edinger, P. Goldberg* 3 2876; Bromir. mittels Bromschwefel *dies.* 3 2884; Einw. von CCl_4 + $AlCl_3$ *M. Gomberg* 3 3144.

Fulven, Definit., Bild., Eig., Derivv. *J. Thiele* 1 667, 671.

C_6H_{12} Hexylen, Absorpt. von Sauerstoff *C. Engler* 1 1095.

Methyl-pentamethylen, Verh. bei d. Oxydat. *W. Markownikoff* 2 1909.

C_6Br_6 Hexabrombenzol, Bild. aus Pentabrombenzoldiazoniumtribromid *A. Hantzsch, J. S. Smythe* 1 522; Bildd., Eig. *P. Jacobson, A. Löb* 1 704.

6 II

C_6HBr_5 Pentabrom-benzol, Bild. aus Pentabromanilin, Eig., Anal. *A. Hantzsch, J. S. Smythe* 1 520; Darst., Eig., Anal., Nitrir., Einw. von Na-Aethylat *P. Jacobson, A. Löb* 1 703.

$C_6H_3N_3$ *symm.* Tricyan-trimethylen, Bild., Eig. *G. Errera* 3 2981.

$C_6H_3Br_3$ Tribrom-1.3.5-benzol, Bild. aus Tribrom-2.4.6-benzoldiazoniumsalzen *A. Hantzsch* 2 2538.

$C_6H_4O_2$ Benzochinon, Addit. von Blausäure *J. Thiele, J. Meisenheimer* 1 675; Einw. von N_2O_3 *J. Schmidt* 3 3246.

$C_6H_4Cl_2$ *m*-Dichlorbenzol, Einw. von Diphenylaminkalium *C. Haeussermann* 1 940.

o-Dichlorbenzol, Einw. von Diphenylaminkalium *C. Haeussermann* 1 939.

p-Dichlorbenzol, Einw. von Diphenylaminkalium *C. Haeussermann* 1 940; Bild. aus Dichlor-2.5-anilin, Eig., Anal. *C. Graebe, S. Gourevitz* 2 2026.

$C_6H_4Br_2$ *p*-Dibrombenzol, Kryoskop. Verh. von Phenylhydrazonen u. Oxyazokörpern in — *K. Auwers, G. Mann* 1 1303; Bild. aus *p*-Brombenzoldiazoniumsalzen u. Cuprohaloiden *A. Hantzsch, J. W. Blagden* 2 2550.

$C_6H_5N_3$ Diazobenzolimid (Triazobenzol), Bild. bei d. Einw. von Phenylhydrazin auf Benzoldiazoniumchlorid *A. Wohl, H. Schiff* 2 2748.

C_6H_5Cl Chlorbenzol, Bild. aus Benzoldiazoniumchlorid *A. Hantzsch* 2 2534, 2536.

C_6H_5Br Brombenzol, Bild. aus Benzoldiazoniumbromid *A. Hantzsch*

2 2534; Darst. mittels Bromschwefel, Eig., Anal. *A. Edinger, P. Goldberg* 3 2884.

C_6H_5J Jodbenzol, Ueberf. in Jodobenzol deb. d. Caro'sche Reagens *E. Bamberger, A. Hill* 1 534; Bild. aus Benzoldiazoniumsalzen *A. Hantzsch* 2 2541; Darst. mittels Jodschwefel *A. Edinger, P. Goldberg* 3 2876.

C_6H_6O Phenol, Bild. von Phenylurethan aus — u. Knallquecksilber *R. Scholl, F. Kaçer* 1 53; Einw. auf Polyprentetrabromid *C. O. Weber* 1 790; Verkett. mit α-Brompropionsäureäthylester *C. A. Bischoff* 1 924; mit α-Brombuttersäure-, α-Brom-i-buttersäure- u. α-Brom-i-valeriansäure-Aethylester *ders.* 1 931; Einw. von Bromcyan *R. Scholl, W. Noerr* 2 1555; Verh. d. Dämpfe gg. Tesla-Ströme *H. Kauffmann* 2 1729; Bild. aus Benzol u. H_2O_2 *C. F. Cross, E. J. Bevan, Th. Heiberg* 2 2018; Bild. aus Cumaronharz *G. Krämer, A. Spilker* 2 2259; vgl. auch: *R. Störmer, J. Boes* 3 3013; Methylir. mittels Dimethylsulfat *F. Ullmann, P. Wenner* 2 2476; Bild. von — u. —-Acetat aus Benzoldiazoniumsalzen *A. Hantzsch* 2 2534, 2536; Kuppel. mit Benzol- u. *p*-Toluol-Diazoniumsalzen *E. Bamberger* 3 3188. — Natrium-Salz, Verkett. mit α-Bromfettsäureestern *C. A. Bischoff* 1 1249.

$C_6H_6O_2$ Brenzcatechin, Condensat. mit Methyl-4-phtalsäureanhydrid *St. v. Niementowski* 2 1630; Verkett. mit α-Bromfettsäureestern *C. A. Bischoff* 2 1668; Verh. d. Dämpfe gg. Tesla-Ströme *H. Kauffmann* 2 1729; Bild. aus Benzol u. H_2O_2 *C. F. Cross, E. J. Bevan, Th. Heiberg* 2 2018.

Hydrochinon, Condensat. mit Methyl-4-phtalsäureanhydrid *St. v. Niementowski* 2 1634; Verkett. mit α-Bromfettsäureestern *C. A. Bischoff* 2 1686; Verh. d. Dämpfe gg. Tesla-Ströme *H. Kauffmann* 2 1729; Bild. aus Benzol u. H_2O_2 *C. F. Cross, E. J. Bevan, Th. Heiberg* 2 2018.

α-Methyl-furfurol, Bild. aus Fucose u. Methyl-Pentosanen; Nachweis neben Furfurol mittels d. Maquenne'schen Probe u. d. Salzsäure-Spectralreact. *J. A. Widtsoe, B. Tollens* 1 140, 143; Bild. aus Strophantobiose-methyläther *F. Feist* 2 2095; *p*-Nitrophenylhydrazon *ders.* 2 2098.

Methyl-furyl-keton, Bild., Eig., Anal., Phenylhydrazon, Oxim *S. S. Sandelin* 1 493.

Resorcin, Einw. von Bromcyan *R. Scholl, W. Nörr* 2 1555; Verkett. mit α-Bromfettsäureestern *C. A. Bischoff* 2 1676; Verh. d. Dämpfe gg. Tesla-Ströme *H. Kauffmann* 2 1729; Verh. beim Schmelzen *B. Pawlewski* 3 3730.

$C_6H_6O_3$ Dimethylmaleïnsäure-(Pyrocinchonsäure-)Anhydrid, Darst., Mol.-Gew., Ueberf. in Pyrocinchonsäureester u. d. fumaroide Pyrocinchonsäure *E. Molinari* 1 1410.

Phloroglucin, Bild. aus Luteolin-methyläther-4' *E. Vongerichten* 2 2342.

Pyrogallol, Verh. d. Dämpfe gg. Tesla-Ströme *H. Kauffmann* 2 1729.

$C_6H_6O_6$ Trimethylen-tricarbonsäure, Bild. aus d. Tetracarbonsäure, Eig., Anal., Salze *G. Errera* 3 2980.

$C_6H_6N_2$ Phenyl-diimid, Bild., Eig., Anal., Mol.-Gew. *W. Vaubel* 2 1711.

$C_6H_6N_4$ *p*-Triazo-anilin. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal. *H. Rupe, K. v. Majewski* 3 3406.

$C_6H_6Cl_6$ *α*-Benzolhexachlorid, Bild. bei d. Einw. von Cl_2O auf Benzol, Eig., Anal. *R. Scholl, W. Nörr* 1 725.

β-Benzolhexachlorid, Bild. bei d. Einw. von Cl_2O auf Benzol, Eig., Anal. *R. Scholl, W. Nörr* 1 726.

C_6H_6S Thiophenol (Phenylmercaptan), Einw. auf Polyprentetrabromid, ätzende Wirk. alkoh. —-Legg. *C. O. Weber* 1 795; Phosphorylir. *W. Autenrieth, O. Hildebrand* 2 2111.

C_6H_7N Anilin, Bild. aus Phenylhydroxylamin *E. Bamberger, F. Brady* 1 272; Acetylir. mit Acetanhydrid in wss. Leg. *J. Pinnow* 1 418; Geschw. d. Diazotir. *M. Schümann* 1 529; Doppelverbb.: mit Tetrahydropyronoximen *P. Petrenko-Kritschenko* 1 745; mit *β*-Benzildioxim u. Ketoxytriphenyltetrahydrobenzol-oxim *ders.* 1 855; Oxydat. zu Nitrosobenzol mittels Benzoylwasseratoffhyperoxyd *A. Baeyer, V. Villiger* 2 1578; Verh. d. Dämpfe gg. Tesla-Ströme *H. Kauffmann* 2 1730; Bild. bei d. Einw. wss. Natronlauge auf Nitrosobenzol *E. Bamberger* 2 1939; Bild. quatern. Ammoniumverbb. bei d. gebromt. Homologen d. — *E. Fischer, A. Windaus* 2 1967; Phosphorylir. *W. Autenrieth, P. Rudolph* 2 2103; Sulfophosphorylir. *dies.* 2 2113; elektr. Leitfähigk. d. Chlorhydrats *A. Engler, A. Hantzsch* 2 2152 Anm.; Alkylir. mittels Dimethylsulfat *F. Ullmann, P. Wenner* 2 2476; Einw. unterchlorig. Säure *W. Meigen, W. Normann* 2 2713; *i*-Diazotir. d. — *E. Bamberger, E. Rüst* 3 3511. — Acetylverb. (Acetanilid), Darst. aus Anilin u. Anilinchlorhydrat mittels Acetanhydrid in wss. Leg. *J. Pinnow* 1 418; Sulfurir. *A. Junghahn* 1 1366; Ueberf. in Aminoketone *F. Kunckell* 2 2641, 2644. — Wismuthchlorid-Doppelsalz, Bild., Eig., Anal. *O. Hauser, L. Vanino* 2 2271.

α-Methyl-pyridin (*α*-Picolin), Condensat. mit *o*-Nitrobenzaldehyd u. Benzaldehyd *E. Roth* 3 3476; Einw. von Glycerin-*α*-chlorhydrin *A. Bienenthal* 3 3505.

β-Methyl-pyridin (*β*-Picolin), Bromir. *E. Dehnel* 3 3493.

$C_6H_8O_2$ Dihydroresorcin, Einw. d. Na-Verb. auf Dichlor-2.3-naphtochinon-1.4 *F. Michel* 2 2409.

Sorbinsäure, Darst., Eig., Anal., Ag-Salz *O. Doebner* 2 2140.

$C_6H_8O_3$ *β*-Ketopentamethylen-*α*-carbonsäure. — Aethylester, Nitrosir., Ueberf. in *α*-Oximinoadipinsäureester *W. Dieckmann* 1 586; Verh. gg. Na-Aethylat *ders.* 2 2683.

β-Methyl-ketotetramethylen-β-carbonsäure, Bild., Eig., Anal., Semicarbazon *A. Michael* 3 3758.

$C_6H_8O_4$ *C*-α-Acetyl-acetessigsäure (Diacetessigsäure). — Aethylester, Bild. aus *O*-Acetessigester *L. Claisen, E. Haase* 3 3780. — Aethylester-*O*-Acetat, Bild., Eig., Anal. *dies.* 1 1245. — Methylester, Bild., Eig., Anal. d. Cu-Salzes *dies.* 3 3781.

O-Acetyl-acetessigsäure. — Aethylester, Bild., Eig., Anal. *L. Claisen, E. Haase* 1 1244; Umlag. in *C*-α-Acetyl-acetessigester *dies.* 3 3780.

asymm. Dimethyl-äpfelsäureanhydrid, Bild. aus *asymm.* Dimethyl-äpfelsäurelacton, Eig., Anal. *F. Fichter, S. Hirsch* 3 3273.

asymm. Dimethyl-äpfelsäurelacton, Bild., Eig., Umlager. in *asymm.* Dimethyl-äpfelsäureanhydrid *F. Fichter, S. Hirsch* 3 3273.

fumar. (*i*-)Pyrocinchonsäure (Dimethyl-fumarsäure), Bild. aus Dimethylmaleïnsäure-Anhydrid bezw. -Imid u. aus Amino-*symm.*-dimethylbernsteinsäureanhydrid, Eig., Anal.; Diamid *E. Molinari* 1 1408.

malen. Pyrocinchonsäure (Dimethyl-maleïnsäure), Darst., Eig. d. Methyl- u. Aethyl-Esters, Einw. von alkoh. NH_3 auf dies. *E. Molinari* 1 1411. — Diamid, Bild., Eig., Anal., Verseif., Ueberf. in d. Imid *ders.* 1 1415.

$C_6H_8O_6$ Glucoronsäurelacton (Glucuron), Einw. von Hydroxylamin, Semicarbazid, Phenyl-benzyl-, *p*-Brom-phenyl- u. Phenyl-Hydrazin *G. Giemsa* 3 2996; Darst., Amylmercaptal, Thiosemicarbazon, Diphenylhydrazon, *p*-Bromphenylhydrazon, Oxim u. Einw. von Acetanhydrid auf dass., Trenn. von d. Zuckerarten *C. Neuberg* 3 3315.

Propan-α,β,β-tricarbonsäure. — Triäthylester, Verh. gg. Na, Methylir. *A. Michael* 3 3732, 3750.

$C_6H_8O_7$ Citronensäure, Bild., Eig., Anal. von Kupferoxyd-Alkali-Citraten *F. Bullnheimer, E. Seitz* 1 821.

$C_6H_8N_2$ *m*-Phenylendiamin, Verh. d. Dämpfe gg. Tesla-Ströme *H. Kauffmann* 2 1730; directe Nitrosir. *E. Täuber, F. Walder* 2 2116; Bild. aus *m,m'*-Dinitro-azobenzol, Anal. d. Chlorhydrats u. Pt-Salzes *W. Meigen, W. Normann* 2 2716; Einw. auf Acetondicarbonsäureester *E. Besthorn, E. Garben* 3 3448.

o-Phenylendiamin, Verh. d. Dämpfe gg. Tesla-Ströme *H. Kauffmann* 2 1730; Condensat. mit Acetamino-3-oxy-2-naphtochinon-1.4 *F. Kehrmann, G. Barche* 3 3071.

p-Phenylendiamin, Fettaromat. Azo- u. Disazo-Combinatt. aus — *C. Bülow* 1 187; Verh. d. — u. seiner Acetylverb. gg. Pikrylchlorid *E. Wedekind* 1 434; Bild. von Indaminen u. Safraninen aus — *D. Hardin* 1 1214; Verh. d. Dämpfe gg. Tesla-Ströme *H. Kauffmann* 2 1730; Condensat. mit

Diacetbernsteinsäureester *C. Bülow* 2 2367. — Acetylverb., Darst., Diazotir., Kuppel. mit Acetessigester *C. Bülow* 1 191.

Phenylhydrazin, Einw. von Harnstoffchlorid u. Phosgen auf β-Acidyl- — *H. Rupe, H. Labhardt* 1 234, 245; Bild. *unsymm.* — Derivv. (Darst. von Diphenyl-β-phenylsemicarbazid) *dies.* 1 246; Einw. von Chlorkohlensäureester in Ggw. von Pyridin *M. Busch, C. Heinrichs* 1 458; Einw. von Rhodanessigsäure *C. Harries, E. Klamt* 1 1152; Kuppel. mit Diazoverbb. *A. Wohl, H. Schiff* 2 2748; Einw. von Nitrosobenzol *E. Bamberger* 3 3509. — β-Acetylverb., Einw.: von Harnstoffchlorid *H. Rupe, H. Labhardt* 1 236; von Diphenylharnstoffchlorid *dies.* 1 246. — β-Benzoylverb., Verh. gg. Harnstoffchlorid u. Phosgen *H. Rupe, H. Labhardt* 1 243; Bild. bei d. Einw. von Phenylhydrazin auf Nitroso-benzoyl-benzylamin, Eig., Anal. *H. Apitzsch* 3 3525.

$C_6H_9N_3$ Triamino-1.2.4-benzol, Bild., Eig., Verh. gg. Alkali *E. Täuber, F. Walder* 2 2117.

$C_8H_{10}O$ Allylaceton, Darst., Eig., Semicarbazon, Oxydat., Umlagerungsversuche, Bild. aus Methyl-δ-brombutylketon, Dibromid, Oxim, Reduct. dess. u. Verh. gg. P_2O_5, Condensat. mit Zink u. Bromessigsäureester *J. v. Braun, F. Stechele* 2 1472.

Mesityloxyd, Derivv. d. — *H. Pauly, H. Lieck* 1 500; Einw. von Platinchlorid *W. Prandtl, K. A. Hofmann* 3 2982. — Oxim, Einw. von Salpetersäure *C. Harries* 2 2000.

$C_8H_{10}O_2$ Acetonyl-aceton, Bild. dch. Elektrolyse von brenztrauben- + lävulin-saurem Kalium *H. Hofer* 1 657; Darst. aus β-Diacetbernsteinsäureester, Eig. *L. Knorr* 1 1219; Condensat.: mit Oxalester *Th. Gray* 1 1220; mit Aethylmercaptan *Th. Posner* 3 2992.

Acetyl-*i*-butyryl, Bild. aus Acetoxy-mesityloxyd, Eig., Anal., Osazon, Condensat. mit *o*-Phenylendiamin, Ident. mit Oxymesityloxyd *H. Pauly, H. Lieck* 1 503; Condensat. mit Aethylmercaptan *Th. Posner* 3 2988.

Methyl-3-acetylaceton, Condensat. mit Aethylmercaptan *Th. Posner* 3 2991.

Oxy-mesityloxyd, Ident. mit Acetyl-*i*-butyryl. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal., Verseif. *H. Pauly, H. Lieck* 1 503.

$C_6H_{10}O_3$ Acetessigester, s. $C_4H_6O_3$, Acetessigsäure, Aethylester d. —.

α-Aethyl-acetessigsäure. — Aethylester, Nitrosir. mittels Aethylnitrit, Ueberf. in α-Oximinobuttersäureester *W. Dieckmann, A. Gröneveld* 1 600 Anm.; Verh. gg. Na-Aethylat *W. Dieckmann* 2 2682.

O-Aethyl-acetessigsäure (β-Aethoxy-crotonsäure). — Aethylester, Verss. zur Umlager. in *C*-(α-)Aethyl-acetessigester *L. Claisen, E. Haase* 3 3779.

α-Dimethyl-acetessigsäure. — Aethylester, Verseifungsgeschw. *H. Goldschmidt, L. Oslan* 1 1151; Verh. gg. Na-Aethylat *W. Dieckmann* 2 2681. — Methylester, Condensat. mit Methyloxalat *M. Conrad* 3 3432.

α-Propiopropionsäure, Verh. d. Ester gg. Na-Aethylat, Darst., Alkylir. *W. Dieckmann* 2 2672, 2679 Anm.

$C_6H_{10}O_4$ Adipinsäure, Bild. aus α-Oximino-pimelinsäure, Eig., Anal. *W. Dieckmann* 1 593.

asymm. Dimethyl-bernsteinsäure, Bromir. *F. Fichter, S. Hirsch* 3 3272 Anm.; Bild. aus *cyclo*-Geraniolen *F. Tiemann, R. Schmidt* 3 3712.

symm. Dimethyl-bernsteinsäure, Bild. aus Propan-α,β,β-tricarbonsäuretriäthylester, Eig., Anal. *A. Michael* 3 3750.

α-Methyl-glutarsäure, Bild. aus γ-Cyan-valeriansäure, Eig., Anal. *F. Tiemann, M. Kerschbaum, G. Lemme* 3 2959.

β-Methyl-glutarsäure, Bild. aus α-Oximino-β-methyl-adipinsäure, bezw. β-Methyl-γ-cyan-buttersäure, Eig., Anal., Condensat. mit Oxalester *W. Dieckmann, A. Groeneveld* 1 602.

γ-Oxy-α,α-dimethyl-acetessigsäure. — Acetylverb. d. Dimethylesters, Bild. aus γ-Oxal-γ-brom-α,α-dimethyl-acetessigsäuredimethylester, Eig. *M. Conrad* 3 3437.

$C_6H_{10}O_5$ *asymm.* Dimethyl-äpfelsäure, Bild. aus dem Lacton, Eig., Anal. *F. Fichter, S. Hirsch* 3 3273.

Galactan $(C_6H_{10}O_5)_x$, Bild. bei d. Einw. d. Bacill. lactis aërogenes auf Milchzucker, Eig., Anal. *O. Emmerling* 2 2478.

$C_6H_{10}O_6$ *d*-Gulonsäurelacton, Ueberf. in *d*-Xylose *E. Fischer, O. Ruff* 2 2145.

l-Gulonsäurelacton, Ueberf. in *l*-Xylose *E. Fischer, O. Ruff* 2 2143.

$C_6H_{10}O_7$ Glucuronsäure, Darst., Cinchonin-, Chinin-, Brucin- u. Strychnin-Salz, Trenn. von d. Zuckerarten, Nachweis neben *d*-Zuckern *C. Neuberg* 3 3316.

Schleimsäure, Bild. aus versch. Traganth-Sorten, quantitat. Bestimm. *A. Hilger, W. E. Dreyfus* 1 1179.

$C_6H_{10}O_8$ *d*-Zuckersäure, Bild. aus ihrem Halbnitril, bezw. Glucuronoxim, Anal. d. Di-phenylhydrazids *C. Neuberg* 3 3320.

$C_6H_{10}N_2$ *N*-Cyan-piperidin, Bild. bei d. Einw. von Bromcyan auf *N*-Methylpiperidin, Eig. *J. v. Braun* 2 2735.

$C_6H_{12}O_2$ Diäthyl-essigsäure. — Aethylester, Bild. aus α-Diäthyl-acetessigester, Eig., Anal. *W. Dieckmann* 2 2681.

$C_6H_{12}O_4$ *dimol.* Acetonhyperoxyd, Bild., Eig., Mol.-Gew., Constitut. *A. Baeyer, V. Villiger* 1 859; Bezeichn. als Diacetondiperoxyd. Einw. von Schwefelsäure *dies.* 2 2480, 2483.

$C_6H_{12}O_5$ Fucose, Bild. bei d. Hydrolyse d. Traganths, Darst. aus Seetang, Eig., Phenylhydrazon, Bromphenylhydrazon, Bild. von Methyl-furfurol aus — *J. A. Widtsoe, B. Tollens* 1 138.

d-Rhamnose, Bild. aus Strophantobiose-methyläther, Anal. d. *p*-Nitrophenylosazons *F. Feist* 2 2097; *p*-Nitrophenylosazon *ders.* 2 2099.

$C_6H_{12}O_6$ α-Acrose([*d* + *l*]-Fructose), Bild. aus Dioxyaceton *A. Wohl, C. Neuberg* 3 3099.

β-Acrose, Bild. aus Glycerinaldehyd u. Dioxyaceton, Phenyl- u. *p*-Bromphenyl-Osazon *A. Wohl, C. Neuberg* 3 3103.

dimol. Dioxyaceton, Constitut. *A. Wohl, C. Neuberg* 3 3097.

d-Fructose (Lävulose, Fruchtzucker), Verbb. mit Haloïdsalzen d. Erdalkalimetalle, Oxydat. mit Salpetersäure *R. H. Smith, B. Tollens* 1 1277.

Galactose, Bild. bei d. Hydrolyse d. Traganths *J. A. Widtsoe, B. Tollens* 1 142; Bild. aus versch. Traganth-Sorten, quantitat. Bestimm. *A. Hilger, W. E. Dreyfus* 1 1180; Abbau zur *d*-Lyxose, Bild. aus Galactoarabinose *O. Ruff, G. Ollendorff* 2 1798, 1808.

d-Glucose (Dextrose, Traubenzucker), Bild. bei d. Hydrolyse d. Traganths *J. A. Widtsoe, B. Tollens* 1 142; Bild. aus Strophantobiose-methyläther, Anal. d. Phenylosazons *F. Feist* 2 2097; Einw. d. Bacill. lactis aërogenes *O. Emmerling* 2 2478; Zerstör. dch. d. Gewebssaft aus Arum maculatum *M. Hahn* 3 3558.

dimol. Glycerinaldehyd, Constitut. *A. Wohl, C. Neuberg* 3 3097.

d-Mannose, Bild. aus Strophantobiose-methyläther *F. Feist* 2 2096.

Sorbinose (Sorbose), Darst. aus Vogelbeersaft unt. Verwend. d. Bact. xylinum Brown, Ueberf. in Lävulinsäure, React. mit Resorcin u. Salzsäure, Polarisat., gewichtsanalyt. Bestimm. mit Fehling'scher Leg. *R. H. Smith, B. Tollens* 1 1285.

$C_6H_{12}O_7$ *d*-Galactonsäure, Abbau zur *d*-Lyxose *O. Ruff, G. Ollendorff* 2 1799; Bild. aus *d*-Lyxose, Eig., Oxydat. zu Schleimsäure *E. Fischer, O. Ruff* 2 2146.

d-Gulonsäure, Abbau zu *d*-Xylose *E. Fischer, O. Ruff* 2 2145.

l-Gulonsäure, Abbau zu *l*-Xylose *E. Fischer, O. Ruff* 2 2143.

d-Talonsäure, Bild. aus *d*-Lyxose *E. Fischer, O. Ruff* 2 2146.

$C_6H_{13}N$ α-Butallyl-äthylamin (Methyl-butallyl-carbinamin), Bild. aus Allylacetonoxim, Verhalt. d. Dibromids *J. v. Braun, F. Steche* 2 1474.

N,α-Dimethyl-pyrrolidin, Bild. aus d. *N*,*N*,α-Trimethylpyrrolidiniumchlorid, Eig., Anal. d. Pt-Salzes *R. Willstätter* 1 877.

N-Methyl-piperidin, Einw.: von unterchlorig. Säure *R. Willstätter, F. Iglauer* 2 1641; von Bromcyan *J. v. Braun*

2 2784; von Glycerin-α-chlorhydrin *A. Bienenthal* 3 3502.

$C_6H_{14}O_6$ Mannit, Einw. d. Bacill. lactis aërogenes *O. Emmerling* 2 2478.

$C_6H_{14}SJ$ Aethyl-*i*-butyl-sulfid, Bild., Eig., Verb. mit Jodmethyl *D. Stroemholm* 1 831.

$C_6H_{15}N$ α-Butyl-äthylamin (Methyl-butyl-carbinamin), Bild., Eig., Anal. d. Pt-Salzes *J. v. Braun, F. Stechele* 2 1475.

Dipropylamin, Einw. von H_2O_2, Bild. aus Dipropylhydroxylamin, Anal. d. Bromhydrats *L. Mamlock, R. Wolffenstein* 1 159.

Triäthylamin, Bild.: aus Triäthyl-hydroxylammoniumjodid *A. Lachman* 1 1029; aus d. Bewad'schen Triäthylaminoxyd *ders.* 1 1033; Einw. von Glycerin-α-chlorhydrin *A. Bienenthal* 3 3500.

$C_6H_{15}P$ Triäthylphosphin, Einw. auf o-Xylylendibromid *A. Partheil, A. Gronover* 1 606.

$C_6O_2Br_4$ Tetrabrom-chinon (Bromanil), Bild. aus Cumarin u. Cumarilsäure *H. Simonis, G. Wenzel* 1 421.

$C_6N_2Br_3$ Pentabrombenzol-diazoniumtribromid, Bild., Eig., Anal., Verh. gg. NH_3 u. Alkohol *A. Hantzsch, J. S. Smythe* 1 521.

$C_6N_3Br_3$ Pentabrom-diazobenzolimid, Bild. aus Pentabrombenzoldiazoniumtribromid *A. Hantzsch, J. S. Smythe* 1 522.

6 III

$C_6HO_2Cl_3$ Trichlor-chinon, Einw. auf Tetrachlor-hydrochinon *H. Kauffmann* 2 1725; *F. Kehrmann* 3 3066.

$C_6HCl_3Br_2$ Trichlor-1.3.5-dibrom-2.4-benzol, Bild. aus diazotirt. Pentabromanilin *A. Hantzsch, J. S. Smythe* 1 522.

$C_6H_2OBr_4$ Tribromphenolbrom, Constitut., Ueberf. in Dibrom-2.6-chinon, Verh. gg. Semicarbazid *J. Thiele, H. Eichwede* 1 673.

$C_6H_2O_2Cl_4$ Tetrachlor-hydrochinon, Einw. auf Trichlorchinon *H. Kauffmann* 2 1725; *F. Kehrmann* 3 3066.

$C_6H_2O_2Br_2$ Dibrom-2.6-chinon, Bild. aus Tribromphenolbrom, Eig., Anal. *J. Thiele, H. Eichwede* 1 674.

$C_6H_2O_8N_2$ Dioxy-2.5-dinitro-3.6-benzochinon-1.4 (Nitranilsäure), Bild. aus Nitranilsäurechinon, Eig., Anal. d. Na- u. K-Salzes *J. Schmidt* 3 3250.

$C_6H_2NBr_5$ Pentabromanilin, Bild., Eig., Diazotir. *A. Hantzsch, J. S. Smythe* 1 520; Schmp., Ueberf. in Pentabrom-benzol, Bild. aus Nitro-pentabrom-benzol *P. Jacobson, A. Loeb* 1 703.

$C_6H_2Br_3J$ Tribrom-2.4.6-jodbenzol, Bild. aus Tribrom-2.4.6-benzoldiazoniumsulfat u. Jodkalium *A. Hantzsch* 2 2541.

$C_6H_3OCl_3$ Trichlor-2.4.6-phenol, Bild. bei d. Einw. von Cl_2O auf Benzol, Eig., Anal. *R. Scholl, W. Nörr* 1 726; Verkett. mit Chloressigsäureester *C. A. Bischoff* 2 1605.

$C_6H_3OBr_3$ Tribrom-2.4.6-phenol, Verkett. mit Chloressigsäureester *C. A. Bischoff* 2 1605.

$C_6H_3O_7N_3$ Trinitro-2.4.6-phenol (Pikrinsäure), Farbe d. — u. ihrer Legg. *W. Marckwald* 1 1128; Bild. aus Phenylendiamin-1.4-disulfosäure-2.6 *A. Junghahn* 1 1369; Ueberf. in i-Purpursäure *R. Nietzki, W. Petri* 2 1789. — Acetylverb. (Pikrylacetat), Einw. von Diazomethan *H. v. Pechmann* 1 627.

$C_6H_4OCl_2$ Dichlor-2.4-phenol, Verkett. mit α-Bromfettsäureestern *C. A. Bischoff* 2 1604.

$C_6H_4O_2N_4$ *m*-Nitro-triazobenzol, Darst. *H. Rupe, K. v. Majewski* 3 3409.

p-Nitro-triazobenzol, Darst. *H. Rupe, K. v. Majewski* 3 3409.

$C_6H_4O_4N_2$ Dicyan-bernsteinsäure. — Diäthylester (von Thorpe und Young), Zur Existenz u. Constitut. d. — *G. Errera* 3 2977.

$C_6H_4O_5N_2$ Dinitro-2.4-phenol, Einw. von Cyankalium *W. Borsche* 2 2719.

$C_6H_4O_6N_4$ Trinitro-2.4.6-anilin (Pikramid), Bild. aus Methyl-pikryl-nitrosamin *E. Bamberger, J. Müller* 1 108.

$C_6H_4N_3Br$ *p*-Triazo-brom-benzol (*p*-Brom-diazobenzolimid), Darst. *H. Rupe, K. v. Majewski* 3 3409.

C_6H_4ClBr *p*-Chlor-brom-benzol, Bild. aus *p*-Brombenzoldiazoniumsalzen u. Cuprosalzen *A. Hantzsch, J. W. Blagden* 2 2550.

C_6H_4ClJ *p*-Chlor-jod-benzol, Bild. aus [p-Chlorbenzol liazoniumsulfat u. Jodkalium *A. Hantzsch* 2 2541.

C_6H_4BrJ *p*-Brom-jod-benzol, Bild. aus *p*-Brombenzoldiazoniumsulfat u. Jodkalium *A. Hantzsch* 2 2541.

C_6H_5ON Nitroso-benzol, Bild. aus wss. od. alkalischen Phenylhydroxylaminlegg. *E. Bamberger* 1 113; vgl. *E. Bamberger, F. Brady* 1 271; Einw. von Zinkäthyl *A. Lachman* 1 1023; Bild. bei d. Einw. von Benzoyl-wasserstoffhyperoxyd auf Anilin *A. Baeyer, V. Villiger* 2 1578; Einw. wss. Natronlauge, Verh. beim Erhitzen mit Sauerstoff *E. Bamberger* 2 1939, 1942 Anm.; [Condensat. mit *o*-Anisidin *ders.* 3 3190; Einw. auf aromat. Hydrazine u. Hydrazobenzol *ders.* 3 3508.

C_6H_5OCl *o*-Chlor-phenol, Verkett. mit α-Bromfettsäureestern *C. A. Bischoff* 2 1603.

p-Chlor-phenol, Verkett. mit α-Bromfettsäureestern *C. A. Bischoff* 2 1603.

C_6H_5OBr *p*-Brom-phenol, Bild. aus Phenol u. Bromcyan, Eig., Anal. *R. Scholl, W. Nörr* 2 1555.

$C_6H_5O_2N$ Nitro-benzol, Bild.: in alkal. Phenylhydroxylaminlegg. *E. Bamberger* 1 118; vgl. *E. Bamberger, F. Brady* 1 273; bei d. Einw. wss. Natronlauge auf Nitrosobenzol *E. Bamberger* 2 1939; elektrolyt. Reduct. *W. Loeb* 2 2331; Bild.

aus d. Hg-Nitrit-Doppelsalz d. Benzoldiazoniumnitrats *A. Hantzsch, W. Blagden* 2 2552.

p-Nitroso-phenol (Chinon-monoxim), Bild. bei d. Einw. wss. Natronlauge auf Nitrosobenzol, Eig., Anal. *E. Bamberger* 2 1939, 1955.

Pyridin-*α*-carbonsäure (Picolinsäure), Darst. aus Pyridinbasen *A. Pinner* 1 1226.

Pyridin-*β*-carbonsäure (Nicotinsäure), Darst aus Pyridinbasen *A. Pinner* 1 1226; Nichtbild. bei d. Oxydat. d. Pilocarpins *A. Pinner, E. Kohlhammer* 2 1425.

Pyridin-*γ*-carbonsäure (*i*-Nicotinsäure), Darst. aus Pyridinbasen *A. Pinner* 1 1226.

$C_6H_5O_2Br$ Brom-resorcin, Bild. aus Resorcin u. Bromcyan *R. Scholl, W. Nörr* 2 1555.

$C_6H_5O_2J$ Jodobenzol, Darst. aus Jodbenzol mittels d. Caro'schen Reageus, Eig., Anal. *E. Bamberger, A. Hill* 1 534.

$C_6H_5O_3N$ *m*-Nitrophenol, Verkett. mit *α*-Bromfettsäureestern *C. A. Bischoff* 2 1597.

o-Nitrophenol, Verkett. mit *α*-Bromfettsäureestern, Einw. von *i*-Butyrylchlorid *C. A. Bischoff* 2 1591.

p-Nitrophenol, Verwend. als Indicator *L. Spiegel* 2 2640. — Na-Salz, Eig., Anal., Verkett. mit *α*-Bromfettsäureestern *C. A. Bischoff* 2 1599.

$C_6H_5O_3N_3$ *p*-Nitro-benzoldiazoniumhydroxyd, Elektr. Leitfähigk., Bild. d. Chlorids aus *p*-Nitrophenyl-nitrosamin *A. Engler, A. Hantzsch* 2 2156.

p-Nitro-*i*-diazobenzol (Nitrosaminroth), Dynam. Untersuch. d. Kuppel. mit *β*-Naphtolnatrium *H. Goldschmidt, G. Keppeler* 1 902.

p-Nitrophenyl-nitrosamin, Ueberf. in *p*-Nitro-benzoldiazoniumchlorid *A. Engler, A. Hantzsch* 2 2157.

$C_6H_5NCl_2$ Dichlor-2.5-anilin, Bild. aus Dichlor-3.6-anthranilsäure, Eig., Anal. d. Acetylverb., Ueberf. in *p*-Dichlorbenzol *C. Graebe, S. Gourevits* 2 2025.

$C_6H_5NBr_2$ Dibrom-3.5-anilin, Bild., Eig., Anal. d. Formyl-, Acetyl- u. Benzoyl-Verb. *F. D. Chattaway, K. J. Orton* 2 2397.

$C_6H_5N_2Br_3$ Diazobenzolperbromid, Constitut. *A. Hantzsch* 2 2170.

$C_6H_6ON_2$ Benzoldiazoniumhydroxyd, Einw. auf *cyclo*-Pentadiën *J. Thiele* 1 673; Einw. von Nitromethan (in alkal. Lsg.) *E. Bamberger, O. Schmidt, H. Levinstein* 2 2043; Zersetzungsgeschw. d. Salze doh. Wasser, Eisessig, Alkohole u. Jodkalium *A. Hantzsch* 2 2528, 2534; Bild. von *o*- u. *p*-Oxy-azobenzol bei d. Kuppel. mit Phenol *E. Bamberger* 3 3138. — Chlorid, Kuppel. mit Hydrazinen *A. Wohl, H. Schiff* 2 2748. — Doppelsalze d. Nitrats u. Sulfats mit Hg-Nitrit, Bild., Eig., Anal., Zers. *A. Hantzsch, J. W. Blagden* 2 2551. — Nitrat, Bild. aus Nitrosophenylhydrazin *L. Rügheimer* 2 1718.

anti-(*i*)-Diazobenzol, Bild. aus *o*-, *p*- u. *i*-*o*-Oxy-azoxybenzol, sowie aus Nitrosoalkylanilinen *E. Bamberger* 2 1957; Bild. aus Anilin mittels Amylnitrit u. Na-Aethylat *E. Bamberger, E. Rüst* 3 3511.

syn-(*n*)-Diazobenzol, Dynam. Untersuch. d. Einw. von — -Natrium auf β-Naphtol- u. *m*-Kresol-Natrium *H. Goldschmidt, G. Keppeler* 1 894.

Diazobenzolhydrat, Bezeichn. als Benzol-azohydrat *A. Hantzsch* 2 2558.

$C_5H_6ON_4$ Methyl-3-oxy-2-purin, Bild., Eig., Anal., Salze *J. Tafel, A. Weinschenk* 3 3372.

Methyl-7-oxy-2-purin, Bild. aus Desoxyheteroxanthin, Eig., Anal. *J. Tafel, A. Weinschenk* 3 3376.

$C_5H_6OCl_4$ Verb. $C_5H_6OCl_4$ (Tetrachlor-*p*-hexamethylenoxyd?), Bild. bei d. Einw. von Cl_2O auf Benzol, Eig., Anal., Mol.-Gew., Constitut. *R. Scholl, W. Nörr* 1 727.

$C_6H_6O_2N_2$ *m*-Nitranilin, Einw. von Pikrylchlorid *E. Wedekind* 1 431; Alkylir. mittels Dimethylsulfat *F. Ullmann, P. Wenner* 2 2476; Einw. unterchlorig. Säure *W. Meigen, W. Normann* 2 2715; Ueberf in *m*-Nitro-triazobenzol *H. Rupe, K. v. Majewski* 3 3409. — Acetylverb., Stickstoff-Chloride u. -Bromide aus — *F. D. Chattaway, K. J. Orton, R. C. Evans* 3 3059.

o-Nitranilin, Einw.: von Formaldehyd *J. Meyer, M. Rohmer* 1 250; von Pikrylchlorid *E. Wedekind* 1 431; von unterchlorig. Säure *W. Meigen, W. Normann* 2 2715. — Acetylverb., Stickstoff-Chloride u. -Bromide aus — *F. D. Chattaway, K. J. Orton, R. C. Evans* 3 3058.

p-Nitranilin, Einw.: von Pikrylchlorid *E. Wedekind* 1 431; von unterchlorig. Säure *W. Meigen, W. Normann* 2 2716; Ueberf. in p-Nitro-triazobenzol *H. Rupe, K. v. Majewski* 3 3409. — Acetylverb., Stickstoff-Chloride u. -Bromide aus — *F. D. Chattaway, K. J. Orton, R. C. Evans* 3 3060.

$C_5H_6O_2N_4$ Methyl-1-dioxy-2.6-purin (Methyl-1-xanthin), Eig., Ueberf. in Theophyllin *M. Krüger* 3 3665.

Methyl-3-dioxy-2.6-purin (Methyl-3-xanthin), Bild. aus Methyl-3-amino-4-formylamino-5-dioxy-2.6-pyrimidin, Eig., Anal., Ueberf. in Theobromin *W. Traube* 3 3049; elektrolyt. Reduct. *J. Tafel, A. Weinschenk* 3 3369.

Methyl-7-dioxy-2.6-purin (Methyl-7-xanthin, Heteroxanthin), Quantitat. Bild. von Harnstoff u. Methylamin aus — *Ad. Jolles* 2 2120; elektrolyt. Reduct. *J. Tafel, A. Weinschenk* 3 3369.

$C_6H_6O_3N_2$ Amino-2-nitro-4-phenol-1, Condensat. mit Acetamino-3-oxy-2-naphtochinon-1.4 *F. Kehrmann, G. Barche* 3 3069.

$C_6H_6O_3N_4$ Methyl-3-(δ)-harnsäure, Constitut. *R. Behrend, F. C. Meyer* 1 621, 624.

Methyl-3-harnsäure (δ- od. ζ-?), Bild. aus Methyl-3-

amino-4-dioxy-2.6-pyrimidin-urethan-5, Eig., Anal. *W. Traube* 3 3051.

$C_6H_6O_3S$ Benzolsulfosäure, Destillat. im abs. Vacuum, Eig., Anal. *F. Krafft, W. Wilke* 3 3207. — Chlorid, Verh. gg. prim. Amine (Aethyl-, Heptyl-, Camphen- u. Camphyl-Amin), *P. Duden* 1 477, 483; (Dihydrocarvyl- u. Dihydrocuncarvyl-Amin), *R. Willstätter, R. Lessing* 1 558; Diagnose d. prim. u. secund. Amine mit — *O. Hinsberg* 3 3526.

$C_6H_6O_4Cl_6$ Hexachlordimethyl-tetroxan, Erkenn. d. Dichloralmethylenglykolats als — *A. Pinner* 2 1432.

$C_6H_6O_4Br_6$ Hexabromdimethyl-tetroxan, Bild., Eig., Anal. *A. Pinner* 2 1432.

$C_6H_6O_4S$ Phenyl-schwefelsäure, Verh. gg. alkoh. Schwefelsäure *E. Bamberger* 3 3611.

$C_6H_6O_4N_6$ Triazoessigsäure (von Curtius), Erkenn. als Bisdiazoessigsäure *A. Hantzsch, O. Silberrad* 1 59.

$C_6H_6O_9N_6$ Triazoxyessigsäure (von Curtius), Erkenn. als Bisazoxyessigsäure *A. Hantzsch, M. Lehmann* 3 3668.

C_6H_6NCl *m*-Chlor-anilin, Einw. von Pikrylchlorid *E. Wedekind* 1 432.

o-Chlor-anilin, Einw. von Pikrylchlorid *E. Wedekind* 1 432; Bild., Eig., Anal. d. Formyl- u. Benzoyl-Verb. *F. D. Chattaway, K. J. Orton* 2 2396; Nitrir. *F. D. Chattaway, K. J. Orton, R. C. Evans* 3 3061.

p-Chlor-anilin, Einw. von Pikrylchlorid *E. Wedekind* 1 432; Phosphorylir. *W. Authenrieth, P. Rudolph* 2 2108; Nitrir. *F. D. Chattaway, K. J. Orton, R. C. Evans* 3 3062; *i*-Diazotir. *E. Bamberger, E. Rüst* 3 3512.

C_6H_6NBr *o*-Brom-anilin, Formylverb. *F. D. Chattaway, K. J. Orton* 2 2397.

p-Brom-anilin, Geschw. d. Diazotir. *M. Schuemann* 1 529; Ueberf. in *p*-Triazo-brombenzol *H. Rupe, K. v. Majewski* 3 3409.

β-Brommethyl-pyridin (ω-Brom-β-picolin), Bild., Eig., Anal. d. Pikrats, Ueberf. in β-Picolylalkin *E. Dehnel* 3 3498.

C_6H_7ON *m*-Amino-phenol, Einw. von Pikrylchlorid *E. Wedekind* 1 433.

o-Amino-phenol, Einw. von Pikrylchlorid *E. Wedekind* 1 433 Anm.; Bild. bei d. Einw. wss. Natronlauge auf Nitrosobenzol, Entsteh. aus *o*-Oxy-azophenol, *o*-Oxy-azoxybenzol u. *i*-*o*-Oxyazoxybenzol, Eig., Anal. *E. Bamberger* 2 1939, 1952; Condensat. mit Acetamino-3-oxy-2-naphtochinon-1.4 *F. Kehrmann, G. Barche* 3 3068.

p-Amino-phenol, Einw. von Pikrylchlorid *E. Wedekind* 1 433; schwefelhalt. Verbb. aus — u. *p*-Oxyazobenzol *C. Ris* 1 796; Einw. von Phenyl-*i*-cyanat *E. Fischer* 2 1701 Anm.; Bild. bei d. Einw. wss. Natronlauge auf Nitrosobenzol, Entsteh. aus *p*-Oxy-azoxybenzol *E. Bamberger* 2

1939, 1954; Mechanismus d. Umlager. d. Phenylhydroxylamins in — *E. Bamberger* 3 3600.

N-Methyl-*α*-pyridon, Constitut., Einw. von P_2S_5 *A. Guthier* 3 3358.

α'-Oxy-*α*-picolin, Bild., Eig., Anal., *β,β'*-Dibromderiv. *G. Errera* 3 2971.

ω-Oxy-*β*-picolin (*β*-Pyridyl-carbinol), Bild., Eig., Anal. von Salzen *E. Dehnel* 3 3499.

Phenylhydroxylamin, Oxydat. wss. u. alkal. — -Legg. doh. d. Luftsauerstoff, Bild. von H_2O_2 in wss. — -Legg., Verwend. alkal. — -Legg. zur Sauerstoffabsorption, Verh. gg. alkoh. KOH *E. Bamberger* 1 118; vgl. *E. Bamberger, F. Brady* 1 271; Einw.: von Formaldehyd *E. Bamberger* 1 947; von Diazomethan *E. Bamberger, F. Tschirner* 1 956; Bild. bei d. Einw. von Nitroso- auf Hydrazo-Benzol *E. Bamberger* 3 3503; Mechanismus d. Umlager. in *p*-Aminophenol *ders.* 3 3600. — Na-Salze, Bild., Eig., Anal. *E. Bamberger, F. Brady* 1 271.

$C_6H_7ON_3$ Nitroso-4-phenylendiamin-1.3, Bild., Eig., Anal., Mol.-Gew., Reduct. *E. Täuber, F. Walder* 2 2116; Bild. bei d. Darst. d. Bismarckbrauns *dies.* 3 2899.

Nitroso-phenylhydrazin, Bild. von Diazobenzolnitrat aus — *L. Rügheimer* 2 1718; Reduct. d. Formylverb. *A. Wohl* 2 2759.

$C_6H_7O_2N$ Dimethylmaleïnsäure-(Pyrocinchonsäure-)Imid, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Dimethylfumarsäure *E. Molinari* 1 1416.

Dimethylmethylen-cyanessigsäure. — Aethylester, Bild., Eig., Anal. *G. Komppa* 3 3533.

$C_6H_7O_2N_3$ *p*-Nitro-phenylhydrazin, Hydrazone u. Osazone aus — *F. Feist* 2 2098.

$C_6H_7O_2N_5$ Azimid d. Dimethyl-1.3-diamino-4.5-dioxy-2.6-pyrimidins, Bild., Eig, Anal. *W. Traube* 3 3056.

$C_6H_7O_3Br$ *asymm.* Dimethyl-brom-bernsteinsäureanhydrid, Darst., Eig., Anal. *F. Fichter, S. Hirsch* 3 3272.

C_6H_7NS Methyl-*α*-pyridyl-sulfid, Bild., Eig., Anal., Salze, Oxydat. zum Sulfon *W. Marckwald, W. Klemm, H. Trabert* 2 1558.

N-Methyl-*α*-thiopyridon, Bild., Eig., Anal., Verh. gg. Hydroxylamin *A. Guthier* 3 3359.

$C_6H_8ON_4$ Methyl-3-oxy-2-dihydro-1.6-purin (Methyl-3-desoxyxanthin), Bild., Eig., Anal., Salze, Ueberf. in Methyl-3-oxy-2-purin *J. Tafel, A. Weinschenk* 3 3370.

Methyl-7-oxy-2-dihydro-1.6-purin (Desoxyheteroxanthin), Bild., Eig., Anal., Salze, Oxydat. zu Methyl-7-oxy-2-purin *J. Tafel, A. Weinschenk* 3 3374.

$C_6H_8O_2N_2$ *α*-Dimethyl-uracil, Bild., Constitut., Oxydat. zur Methyloxalursäure *R. Behrend, F. C. Meyer* 1 621, 624.

	β-Dimethyl-uracil, Bild., Constitut., Oxydat. zur Methyloxalursäure *R. Behrend, F. C. Meyer* 1 621, 624.
$C_6H_8O_3N_4$	Dimethyl-1.3-imino-4-*i*-nitroso-5-barbitursäure, Bild., Eig., Anal., Reduct. *W. Traube* 3 3052.
	Methyl-3-amino-4-formylamino-5-dioxy-2.6-pyrimidin, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Methyl-3-xanthin *W. Traube* 3 3049.
$C_6H_8O_4N_2$	Methyl-5-pyrazolin-dicarbonsäure-4.5., Bild., Eig., Einw. von Brom *H. v. Pechmann, E. Burkard* 3 3597.
$C_6H_8O_4N_4$	Methyl-3-amino-4-dioxy-2.6-pyrimidin-carbaminsäure-5. — Aethylester, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Methyl-3-harnsäure *W. Traube* 3 3051.
$C_6H_8O_4Br_2$	γ-Brompropyl-brom-malonsäure. — Diäthylester, Bild., Eig., Ueberf. in α,β-Dibromvaleriansäure, Einw. von Ammoniak u. Aminen *R. Willstätter* 1 1163.
C_6H_9OCl	Chlor-mesityloxyd, Bild., Eig., Anal. *H. Pauly, H. Lieck* 1 502.
$C_6H_9OCl_3$	Chlormesityloxyd-dichlorid, Bild., Eig., Anal. *H. Pauly, H. Lieck* 1 502.
C_6H_9OBr	Brom-mesityloxyd, Bild., Eig., Anal., Dibromid, Ueberf. in Methoxy-, Acetoxy-Mesityloxyd u. Acetyl-*i*-butyryl, Einw. von Na-Malonsäureester u. Na-Acetessigester *H. Pauly, H. Lieck* 1 501.
$C_6H_9OBr_3$	Brommesityloxyd-dibromid, Bild., Eig., Anal. *H. Pauly, H. Lieck* 1 502.
$C_6H_9O_2N$	γ-Cyan-valeriansäure, Bild. aus Dimethyl-2.6-hepten-5-nitril-1, Ueberf. in α-Methyl-glutarsäure *F. Tiemann, M. Kerschbaum, G. Lemme* 3 2958.
	β-Methyl-γ-cyan-buttersäure (Halbnitril d. β-Methyl-glutarsäure), Bild., Eig., Verseif. *W. Dieckmann, A. Groeneveld* 1 602.
$C_6H_9O_2N_3$	Cyanacetyl-*symmm.*-dimethylharnstoff, Darst., Umlager. in Dimethyl-1.3-amino-4-dioxy-2.6-pyrimidin *W. Traube* 3 3052.
	Dimethyl-1.3-amino-4-dioxy-2.6-pyrimidin (Dimethyl-1.3-imino-4-barbitursäure), Bild., Eig., Anal., *i*-Nitrosoverb. *W. Traube* 3 3052.
$C_6H_9O_3N$	Amino-*symm.*-Dimethyl-bernsteinsäureanhydrid, Bild., Eig., Anal., krystallograph. Untersuch. (Artini), Ueberf. in d. Säure u. in Dimethylfumarsäure *E. Molinari* 1 1413.
$C_6H_9O_3N_3$	Methyl-5-oxy-3-triazolpropionsäure-1, Bild., Eig., Anal., Ester, Amid *J. R. Bailey, S. F. Acree* 2 1533.
$C_6H_9O_4N$	Pyrrolidin-α,α-dicarbonsäure, Bild., Eig., Cu-Salz, Aethylester, Diamid *R. Willstätter* 1 1164.
$C_6H_9O_4N_3$	Verb. $C_6H_9O_4N_3$, Bild. aus Mesityloxydoxim, Eig., Anal., Constitut. *C. Harries* 2 2000.

$C_6H_9O_4Br$ *γ*-Brompropyl-malonsäure. — Diäthylester, Bild., Eig., Bromir. *R. Willstätter* **1** 1163.

asymm. Dimethyl-brom-bernsteinsäure, Darst., Eig., Anal., Einw. von Ag_2O *F. Fichter, S. Hirsch* **3** 3272.

$C_6H_9O_5N$ *α*-Oximino-adipinsäure, Bild., Eig., Anal., Diäthylester, Salze, Spalt., Ueberf. in *γ*-Cyan-buttersäure *W. Dieckmann* **1** 586.

$C_6H_9O_6N$ *d*-Zuckersäure-halbnitril. — Tetraacetylverb., Bild. aus Glucuronoxim, Eig., Verseif. *C. Neuberg* **3** 3320.

$C_6H_{10}OCl_2$ Mesityloxyd-dichlorid, Bild., Eig., Anal. *H. Pauly, H. Lieck* **1** 502.

$C_6H_{10}OBr_2$ Allylaceton-dibromid, Eig., Verh. gg. Alkali *J. v. Braun, F. Stechele* **2** 1474.

Mesityloxyd-dibromid, Ueberf. in Brommesityloxyd *H. Pauly, H. Lieck* **1** 501.

$C_6H_{10}O_2N_2$ Amino-*symm.*-Dimethyl-bernsteinsäureimid, Bild. aus Pyrocinchonsäureestern, Eig., Anal., Einw. von Baryt *E. Molinari* **1** 1412.

$C_6H_{10}O_2N_4$ Dimethyl-1.3-diamino-4.5-dioxy-2.6--pyrimidin, Bild., Eig., Anal., Formylverb., Urethan, Azimid *W. Traube* **3** 3053.

$C_6H_{10}O_2S$ Methyl-tetrahydrothiophen-*α*-carbonsäure-thetin, Bild., Eig., Anal., Salze *D. Strömholm* **1** 839.

$C_6H_{10}O_2S_2$ Diäthylendisulfidthetin, Einw. von Bromessigsäure *D. Strömholm* **1** 837.

$C_6H_{11}ON$ *N*-Aethyl-pyrrolidon, Bild. aus *N*-Acetyl-pyrrolidon, Eig., Anal. *J. Tafel, M. Stern* **2** 2235.

$C_6H_{11}OBr$ Methyl-*δ*-brombutyl-keton, Verh. gg. Alkali *J. v. Braun, F. Stechele* **2** 1473.

$C_6H_{11}O_2N$ *N*-Methyl-pyrrolidin-*α*-carbonsäure (Hygrinsäure), Constitut., Bild. aus *N*-Methylpyrrolidin-*α,α*-dicarbonsäure-ester *R. Willstätter* **1** 1160, 1165.

$C_6H_{11}O_2Br$ *γ*-Brom-*i*-capronsäure. — Aethylester, Condensat. mit Na-Methylmalonsäureester *W. A. Noyes* **1** 54.

$C_6H_{11}O_3N_3$ Lävulinsäure-semicarbazon, Bild., Eig. Anal., Ueberf. in Methyl-3-pyridazinon *H. v. Pechmann* **3** 3337.

$C_6H_{11}O_4N$ Amino-*symm.*-dimethylbernsteinsäure, Bild., Eig., Anal. d. Ba-Salzes $C_{12}H_{18}O_7Ba$ *E. Molinari* **1** 1414.

$C_6H_{12}O_3S$ Methyl-tetrahydrothiophen-*α*-carbonsäure-thetin-hydroxyd, Bild., Eig., Anal., krystallograph. Untersuch. *D. Strömholm* **1** 839.

$C_6H_{12}O_4S_2$ Dimethyl-2.2-tetramethylendisulfon-1.3, Bild. aus Tetramethylendisulfon, Eig. *A. Kötz* **1** 1121.

$C_6H_{12}O_6N_2$ Hexamethylentriperoxyddiamin (Hexaoxymethylendiamin von Legler), Darst., Eig., Anal., Constitut., Mol.-Gew. *A. Baeyer, V. Villiger* **2** 2486.

$C_6H_{12}N_2S_2$ *C*-Methylpiperazin-thiocarbamat, Bild., Eig., Anal., *W. Esch, W. Marckwald* **1** 764.

Trimethylen-äthylendiamin-thiocarbamat, Bild., Eig., Anal. *W. Esch, W. Marckwald* 1 761.

$C_6H_{13}O_2N$ *α*-Amino-*i*-butylessigsäure (*racem.* Leucin), Darst., Eig., Anal., Benzoylverb., Spalt., Benzolsulfoverb., Einw. von Phenyl-*i*-cyanat *E. Fischer* 2 2370.

α-Amino-*n*-capronsäure, Darst., Benzoyl-. u. Benzolsulfo-Verb. *E. Fischer* 2 2381.

d-Leucin, Bild., Eig., Anal., Benzoylverb. *E. Fischer* 2 2375.

l-Leucin, Bild. aus *racem.* —, Eig., Anal., Benzoylverb. *E. Fischer* 2 2377.

$C_6H_{15}ON$ Dipropyl-hydroxylamin, Bild. aus Dipropylamin u. Tripropylaminoxyd, Eig., Anal., Ueberf. in Dipropylamin u. Dipropylsulfaminsäure *L. Mamlock, R. Wolffenstein* 1 159.

Triäthylaminoxyd (Triäthyl-oxamin), Bild. aus Triäthyl-hydroxyl-ammoniumjodid, Eig., Anal. d. Pt-Salzes, Unterscheid. von Bewad's — *A. Lachman* 1 1029.

Triäthylaminoxyd von Bewad, Darst., Eig., Anal., Salze, Zers., Einw. von CH_3J, Unterscheid. von d. Verb. aus Triäthylhydroxylammoniumjodid *A. Lachman* 1 1030.

$C_6H_{16}OS$ Methyl-äthyl-*i*-propyl-sulfiniumhydroxyd, Bild., Eig., Anal. von Salzen u. Doppelsalzen d., —, Versuche z. Spalt. in opt.-act. Derivv. *D. Strömholm* 1 828.

Methyl-äthyl-*n*-propyl-sulfiniumhydroxyd. — Chlorid, Bild., Eig., Anal. d. $PtCl_4$- u. $SnCl_4$-Doppelsalzes *D. Strömholm* 1 830.

$C_6H_{16}O_2S_2$ Diäthylendisulfid-dimethylhydroxyd. — Jodid (von Mansfeld), Mögl. Ident. mit Trimethylsulfinjodid *D. Strömholm* 1 837.

$C_6H_{17}O_2N$ Triäthyl-hydroxyl-ammoniumhydroxyd. — Jodid, Bild., Eig., Anal., Zersetz., Reduct., Ueberf. in Triäthyloxamin *A. Lachman* 1 1028.

$C_6O_2NBr_5$ Nitro-pentabrom-benzol, Bild., Eig., Anal., Reduct. *P. Jacobson, A. Loeb* 1 705.

6 IV.

$C_6HON_2Br_5$ Pentabrom-benzoldiazoniumhydroxyd, Bild., Eig. von Salzen, Tribromid, Ueberf. d. Chlorids in Trichlor-1.3.5-dibrom-2.4-benzol *A. Hantzsch, J. S. Smythe* 1 521.

$C_6H_2O_2NBr_3$ Nitro-2-tribrom-1.3.5-benzol, Darst. aus Tribrombenzoldiazoniumsulfat, Eig., Anal. *A. Hantzsch, J. W. Blagden* 2 2553.

$C_6H_2O_6N_3Cl$ Trinitro-2.4.6-chlorbenzol (Pikrylchlorid), Einw. von *α*-Naphtylamin *E. Bamberger, J. Müller* 1 109; stereochem. Beobachtt. üb. d. Verh. von — gg. aromat. Amine *E. Wedekind* 1 426.

$C_6H_3ON_2Br_3$ Tribrom-2.4.6-benzoldiazoniumhydroxyd, Elektr. Leitfähigk. *A. Engler, A. Hantzsch* 2 2155; Zersetzungsgeschw. d. Salze dch. Wasser, Alkohol u. Jodkalium *A.*

Hantzsch **2** 2526, 2538, 2541; Darst. von Nitro-tribrom-2.4.6-benzol aus d. Sulfat d. — *A. Hantzsch, J. W. Blagden* **2** 2553. — Chlorid, Darst., Eig., Umlager. in Chlor-dibrom-benzoldiazoniumbromid *A. Hantzsch, J. S. Smythe* **1** 510, 514.

$C_6H_3O_2N_2Cl_3$ Nitro-1-chloramino-4-dichlor-3.5-benzol. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal. *F. D. Chattaway, K. J. Orton, R. C. Evans* **3** 3061.

$C_6H_3O_2N_2Br_3$ Nitro-1-bromamino-4-dibrom-3.5-benzol. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal. *F. D. Chattaway, K. J. Orton, R. C. Evans* **3** 3061.

$C_6H_4ON_2Br_2$ Dibrom-2.4-benzoldiazoniumhydroxyd, Elektr. Leitfähigk. *A. Engler, A. Hantzsch* **2** 2154. — Chlorid, Bild., Eig., Umlager. in Chlor-brom-benzoldiazoniumbromid *A. Hantzsch, J. S. Smythe* **1** 510.

Dibrom-2.6-benzoldiazoniumhydroxyd. — Chlorid, Darst., Eig., Anal., Umlager. in Chlor-brom-benzoldiazoniumbromid *A. Hantzsch, J. S. Smythe* **1** 511.

$C_6H_4O_2NCl$ *m*-Chlor-nitro-benzol, Verh. beim Schmelzen *B. Pawlewski* **3** 3729.

o-Chlor-nitro-benzol, Ueberf. in *o,o'*-Dichlor-benzidin *P. Cohn* **3** 3552.

p-Chlor-nitro-benzol, Darst. aus *p*-Chlor-benzoldiazoniumsulfat, Eig., Anal. *A. Hantzsch, J. W. Blagden* **2** 2553; Verh. beim Schmelzen *B. Pawlewski* **3** 3729.

$C_6H_4O_2NBr$ *p*-Nitro-brom-benzol, Darst aus *p*-Brombenzoldiazoniumsulfat, Eig. *A. Hantzsch, J. W. Blagden* **2** 2553.

$C_6H_4O_2NF$ *p*-Fluor-nitro-benzol, Bild. aus diazotirt. *p*-Nitranilin *A. Hantzsch, J. W. Blagden* **2** 2555.

$C_6H_4O_2N_2Cl_2$ Dichlor-2.6-nitro-4-anilin. — Diacetylverb., Bild., Eig., Anal. *F. D. Chattaway, K. J. Orton* **2** 2399.

Nitro-1-chloramino-2-chlor-4-benzol. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal. *F. D. Chattaway, K. J. Orton, R. C. Evans* **3** 3060.

$C_6H_4O_2N_2Br_2$ Nitro-1-bromamino-2-brom-4-benzol. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal. *F. D. Chattaway, K. J. Orton, R. C. Evans* **3** 3061.

Nitro-4-dibrom-2.6-anilin, Bild., Eig., Anal. d. Monoacetyl- u. Diacetyl-Verb. *F. D. Chattaway, K. J. Orton* **2** 2398.

$C_6H_4O_3N_2S$ Diazosulfanilsäure, s. $C_6H_6O_4N_2S$.

$C_6H_5ONBr_2$ *a'*-Oxy-β,β'-dibrom-*a*-picolin, Bild., Eig., Anal., *G. Errera* **3** 2972.

$C_6H_5ON_2Cl$ *p*-Chlor-benzoldiazoniumhydroxyd, Zers. d. Salze dch. Jodkalium *A. Hantzsch* **2** 2541; Darst. von *p*-Chlornitrobenzol aus d. Sulfat d. — *A. Hantzsch, J. W. Blagden* **2** 2553.

$C_6H_5ON_2Br$ *o*-Brom-benzoldiazoniumhydroxyd. — Chlorid, Verss. zur Umlager. in Chlorbenzoldiazoniumbromid. — Drittel-

chlorwasserstoffsaures Salz, Bild., Eig. *A. Hantzsch, J. S. Smythe* 1 509.

p-Brom-benzoldiazoniumhydroxyd, Elektr. Leitfähigk., Verh. gg. Natron *A. Engler, A. Hantzsch* 2 2152; Zersetzungsgeschw. d. Salze: deh. Wasser, Alkoholo u. Jodkalium *A. Hantzsch* 2 2531, 2538, 2541; deh. Cuprohaloïde, Darst. von *p*-Nitrobrombenzol aus d. Sulfat d. — *A. Hantzsch, J. W. Blagden* 2 2550. — Chlorid, Versuche zur Umlager. in Chlorbenzoldiazoniumbromid *A. Hantzsch, J. S. Smythe* 1 509.

$C_6H_5O_2N_2Cl$ Chloramino-2-nitrobenzol. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal., Umlager. *F. D. Chattaway, K. J. Orton, R. C. Evans* 3 3058.

Chloramino-3-nitrobenzol. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal., Umlager. *F. D. Chattaway, K. J. Orton, R. C. Evans* 3 3059.

Chloramino-4-nitrobenzol. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal., Umlager. *F. D. Chattaway, K. J. Orton, R. C. Evans* 3 3060.

Nitro-2-chlor-4-anilin. — Acetylverb., Bild. aus Acetchloramino-2-nitrobenzol, Darst. aus *p*-Chloracetananilid, Eig., Anal. *F. D. Chattaway, K. J. Orton, R. C. Evans* 3 3059.

Nitro-3-chlor-4-anilin. — Acetylverb., Bild. aus Acetchloramino-3-nitrobenzol, Darst. aus *p*-Chloracetanilid, Eig., Anal. *F. D. Chattaway, K. J. Orton, R. C. Evans* 3 3059.

Nitro-3-chlor-6-anilin. — Acetylverb., Bild. aus Acetchloramino-3-nitrobenzol *F. D. Chattaway, K. J. Orton, R. C. Evans* 3 3059.

Nitro-4-chlor-2-anilin. — Acetylverb., Bild. aus Acetchloramino-4-nitrobenzol, Darst. aus *o*-Chloracetanilid *F. D. Chattaway, K. J. Orton, R. C. Evans* 3 3060.

Nitro-5-chlor-2-anilin, Darst., Eig. *F. D. Chattaway, K. J. Orton, R. C. Evans* 3 3062.

$C_6H_5O_2N_2Br$ Bromamino-2-nitrobenzol. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal., Umlager. *F. D. Chattaway, K. J. Orton, R. C. Evans* 3 3059.

Bromamino-3-nitrobenzol. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal., Umlager. *F. D. Chattaway, K. J. Orton, R. C. Evans* 3 3059.

Bromamino-4-nitrobenzol. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal., Umlager. *F. D. Chattaway, K. J. Orton, R. C. Evans* 3 3061.

Nitro-2-brom-4-anilin, Bild. aus Acetbromamino-2-nitrobenzol, Eig. *F. D. Chattaway, K. J. Orton, R. C. Evans* 3 3059.

Nitro-3-brom-4-anilin, Bild. aus Acetbromamino-3-nitrobenzol *F. D. Chattaway, K. J. Orton, R. C. Evans* 3 3060.

Nitro-3-brom-6-anilin, Bild. aus Acetbromamino-3-nitrobenzol *F. D. Chattaway, K. J. Orton, R. C. Evans* 3 3060.

Nitro-4-brom-2-anilin. — Acetylverb., Bild. aus Nitro-4-brom-2-anilin, Eig., Anal. *F. D. Chattaway, K. J. Orton* 2 2398; Bild. aus Acetbromamino-4-nitrobenzol, Eig. *F. D. Chattaway, K. J. Orton, R. C. Evans* 3 3061.

$C_6H_5O_3ClS$ *p*-Chlor-benzolsulfosäure, Destillat. im abs. Vacuum, Eig., Anal. *F. Krafft, W. Wilke* 3 3208.

$C_6H_5O_3BrS$ *p*-Brom-benzolsulfosäure, Destillat. im abs. Vacuum, Eig., Anal. *F. Krafft, W. Wilke* 3 3208.

$C_6H_5O_5NS$ *p*-Nitro-benzolsulfosäure. — Chlorid, Destillat. im abs. Vacuum *F. Krafft, W. Wilke* 3 3209.

C_6H_5NClBr Chlor-2-brom-4-anilin, Bild., Eig., Anal., Acetylverb. *F. D. Chattaway, K. J. Orton* 2 2398.

Chlor-4-brom-2-anilin, Bild., Eig., Anal., Acetylverb. *F. D. Chattaway, K. J. Orton* 2 2397.

C_6H_6ONCl *p*-Chlor-phenylhydroxylamin, Einw. von Formaldehyd *E. Bamberger* 1 951. — Na-Salz, Bild., Eig., Anal. *E. Bamberger, F. Brady* 1 272.

C_6H_6ONBr *p*-Brom-phenylhydroxylamin, Einw. von Formaldehyd *E. Bamberger* 1 952.

$C_6H_6O_3N_2S$ Benzoldiazosulfonsäure, Bezeichn. als Benzol-azosulfonsäure *A. Hantzsch* 2 2558.

$C_6H_6O_4N_2S$ Diazobenzolsulfosäure (Diazosulfanilsäure), Dynam. Untersuch. d. Einw. von *syn*- — auf *m*-Kresolnatrium *H. Goldschmidt, G. Keppeler* 1 900; Bild. aus *syn*- u. *anti*-Sulfanilsäurediazotaten *A. Engler, A. Hantzsch* 2 2157; Verh. gg. Phenylhydrazin *A. Wohl, H. Schiff* 2 2754.

$C_6H_7O_2NS$ Methyl-*α*-pyridyl-sulfon, Bild., Eig., Anal., $HgCl_2$-Doppelverb. *W. Marckwald, W. Klemm, H. Trabert* 2 1558.

$C_6H_7O_3NS$ Anilin-*p*-sulfosäure (Sulfanilsäure), Verwend. mit Amino-1-naphtol-8-disulfosäure-4.6 zum Nachweis von salpetriger Säure im Trinkwasser *H. Erdmann* 1 213; Einw. unterchlorig. Säure *W. Meigen, W. Normann* 2 2713. — Acetylverb., Bild. aus Acetanilid *A. Junghahn* 1 1366.

$C_6H_7O_4NS$ Amino-4-phenol-1-sulfosäure-2, Bild. aus Phenylhydroxylamin *E. Bamberger* 3 3602, 3613.

$C_6H_8O_3N_2S$ Phenylhydrazin-*p*-sulfosäure. — *symm.* Benzoylverb., Bild. aus Formazylbenzol-II- u. -III-Sulfosäure, Eig., Anal. *F. Fichter, E. Schiess* 1 748.

$C_6H_8O_6N_2S_2$ Phenylendiamin-1.4-disulfosäure-3.5, Bild., Eig, Anal., Nitrir. *A. Junghahn* 1 1369.

$C_6H_{10}OCl_2Pt$ Acechlorplatin, Darst. aus Mesityloxyd, Eig., Anal., Ident. mit d. Verb. aus Aceton u. Platinchlorid *W. Prandtl, K. A. Hofmann* 3 2981.

$C_6H_{10}O_4N_3Cl$ *α*-Chloracetylsemicarbazino-propionsäure. — Aethylester, Bild., Eig., Anal. *J. R. Bailey, S. F. Acree* 2 1586.

$C_6H_{10}O_4Cl_4Hg_4$ Chlorid $C_6H_{10}O_4Cl_4Hg_4$, Bild. bei d. Einw. von Aethylen

auf wss. $HgCl_2$-Lsgg., Eig., Anal. *K. A. Hofmann, J. Sand* 1 1350.

$C_6H_{10}O_6SHg_2$ Allyloxyd-mercurisulfat; Bild., Eig., Anal., Verb. mit Ammoniak *E. Biilmann* 2 1642.

$C_6H_{10}O_{12}S_2Hg_4$ Aethylen-mercurisulfat $C_6H_{10}O_{12}S_2Hg_4$, Bild. bei d. Einw. von Aethylen auf wss. $HgSO_4$-Lsgg., Eig., Anal., Ueberf. in Aethylätherquecksilbersalze *K. A. Hofmann, J. Sand* 1 1351; Ident. mit Aethanolmercurisulfat *E. Biilmann* 2 1647; Existenz d. —, Unterscheid. vom Aethanolmercurisulfat *K. A. Hofmann, J. Sand* 2 2694.

$C_6H_{15}O_3NS$ Dipropylsulfaminsäure, Bild., Eig., Anal. *L. Mamlock, R. Wolffenstein* 1 160.

§ V

$C_6H_3ON_2ClBr_2$ Chlor-dibrom-2.4.6-benzoldiazoniumhydroxyd. — Bromid, Bild. aus Tribrom-2.4.6-benzoldiazoniumchlorid *A. Hantzsch, J. S. Smythe* 1 511, 514.

$C_6H_3O_3N_2BrS$ *p*-Brom-diazobenzol-*o*-sulfonsäureanhydrid; Bild., Eig., Anal., Mol.-Gew., Constitut., stereoisom. Diazotate aus — *D. W. Gerilowski* 2 2318.

$C_6H_4ON_2ClBr$ Chlor-brom-2.4-benzoldiazoniumhydroxyd. — Bromid, Bild. aus Dibrom-2.4-benzoldiazoniumchlorid *A. Hantzsch, J. S. Smythe* 1 510.

Chlor-brom-2.6-benzoldiazoniumhydroxyd. — Bromid, Bild. aus Dibrom-2.6-benzoldiazoniumchlorid *A. Hantzsch, J. S. Smythe* 1 511.

$C_6H_3O_3NBr_2S$ Dibrom-sulfanilsäure; Einw. von unterchlorig. Säure *W. Meigen, W. Normann* 2 2713.

$C_6H_3O_4N_2BrS$ *p*-Brom-diazobenzol-*o*-sulfosäure, *syn*- u. *anti*-Diazotate aus —, Bild., Eig., Anal., Mol.-Gew., elektr. Leitfähigk. d. Na- u. K-Salze; vgl. auch unter $C_6H_3O_3N_2BrS$ *D. W. Gerilowski* 2 2317.

$C_6H_{16}O_6N_2SHg_2$ Allyloxyd-mercuriammin-sulfat; Bild., Eig., Anal. *E. Biilmann* 2 1643.

$C_6H_{17}ON_6S_2Cr$ Dirhodanatodiäthylendiamin-chromihydroxyd. — Saures Sulfat, Bild., Eig., Anal. *P. Pfeiffer* 2 2691.

$C_6H_{24}O_2N_4Cl_6Pt_3$ Platodiammin-platosemiallylalkoholchlorid, Bild., Eig., Anal., Bild. von Magnus-Salz aus — *E. Biilmann* 2 2199.

C_7-Gruppe.

C_7H_8 Toluol; Bild. von Diphenylmethanderiv. aus — u. dessen Homologen *M. Weiler* 1 464; Sdp., Schmp. *A. Ladenburg, C. Krügel* 1 638; Einw. von Bromcyan u. $AlCl_3$ *R. Scholl, W. Nörr* 1 1055; Bild. aus Phenyl-xylyl-äthan *G. Krämer, A. Spilker* 2 2266; Jodir. *A. Edinger, P. Goldberg* 3 2877; Bromir. mittels Bromschwefel *dies.* 3 2884.

C_7H_{12} Nercamphan, Bezeichn. als Bicyclo-[1.2.2]-heptan *A. Baeyer* 3 3772.

Norcaran, Definit., Bild. d. Dicarbonsäure-1.2 *W. Braren, E. Buchner* 3 3454; Bezeichn. als Bicyclo-[0.1.4]-heptan *A. Baeyer* 3 3771.

Norpinan, Bezeichn. als Bicyclo-[1.1.3]-heptan *A. Baeyer* 3 3772.

C_7H_{16} Trimethyl-propyl-methan, Darst., Eig., Anal., Ueberf. in Nitro-heptan, Isolir. aus kaukas. Naphta *W. Markownikoff* 2 1905.

7 II

$C_7H_4N_4$ *p*-Triazo-benzonitril, Bild., Eig., Anal. *H. Rupe, K. v. Majewski* 3 3406.

C_7H_5N Benzonitril, Bild. aus Benzenylmethylimidchlorid *H. v. Pechmann* 1 612; Einw. von $AlCl_3$ *R. Scholl, W. Noerr* 1 1054; Bild. aus Benzimidomethyläther *W. Wislicenus, M. Goldschmidt* 2 1471; Anlager. an Trichlor-tripyridin-chrom *P. Pfeiffer* 2 2690.

$C_7H_5N_3$ Diazobenzolcyanid, Elektr. Leitfähigk., Constitut. *A. Hantzsch* 2 2178; Bezeichn. als Benzol-azocyanid *ders.* 2 2557.

$C_7H_5Cl_3$ Trichlor-2.4.5-toluol, Bild. aus Dichlor-4.6-*m*-acettoluid-3, Eig. *F. Reverdin, P. Crépieux* 2 2504.

C_7H_6O Benzaldehyd, Bild. bei d. Oxydat. d. Toluols *M. Weiler* 1 467; Verh. gg. d. Luftsauerstoff *C. Engler, J. Weissberg* 1 1103; Einw. von Benzoyl-wasserstoffhyperoxyd, Oxydat. an d. Luft; Bild. von Benzoyl-wasserstoffhyperoxyd aus — *A. Baeyer, V. Villiger* 2 1578; Bild. bei d. Einw. d. Caro'schen Reagens auf Benzaldoxim *E. Bamberger* 2 1781; Bild. bei d. Einw. von Diazobenzol auf Nitromethan *E. Bamberger, O. Schmidt, H. Levinstein* 2 2058; Einw. von H_2O_2, bezw. d. Caro'schen Säure *A. Baeyer, V. Villiger* 2 2484; Bild. aus Benzoësäure mittels Hydrazin *Th. Curtius* 2 2560; Bild. bei d. Einw. von Luft u. Wasser auf *N*-Benzyl-hydroxylamin *E. Bamberger, B. Szolayski* 3 3198, 3200; Anlager. an Nitrile *A. Eibner, Fr. A. Senf* 3 3550. — Oxim (Benzaldoxim), Oxydat. mittels d. Caro'schen Reagens *E. Bamberger* 2 1781; Einw. von *p*-Nitrobenzylchlorid auf d. Na-Salz *G. Schroeter, M. Peschkes* 2 1982; Bild. bei d. Autoxydat. d. *N*-Benzylhydroxylamins *E. Bamberger, B. Szolayski* 3 3198, 3199. — Phenylhydrazon, Kryoskop. Verh. in *p*-Dibrombenzol *K. Auwers, G. Mann* 1 1303.

$C_7H_6O_2$ Benzoësäure, Bild. aus Benzoyl-wasserstoffhyperoxyd; doh. Reduct. od. Einw. auf Benzaldehyd *A. Baeyer, V. Villiger* 2 1578; Bild. bei d. Einw. d. Caro'schen Reagens auf Benzaldoxim *E. Bamberger* 2 1781; Bild. bei d. Einw. von Diazobenzol auf Nitromethan *E. Bamberger, O. Schmidt, H. Levinstein* 2 2058; Bild. von Benzaldehyd aus — mittels Hydrazin *Th. Curtius* 2 2760. — Aethylester, Condensat. mit *o*-Aethoxy-acetophenon *St. v. Kostanecki, J.*

Tambor 1 338; Bild. bei d. Einw. von Na-Methylat auf Benzoylhyperoxyd *A. Baeyer, V. Villiger* 2 1575. — Amid (Benzamid), Bild. bei d. Einw. d. Caro'schen Reagens auf Benzaldoxim *E. Bamberger* 2 1781. — Anilid (Benzanilid), Bild. bei d. Einw. von Nitroso-benzoyl-benzylamin auf Anilin, Eig., Anal. *H. Apitzsch* 3 3523. — Hydrazid (Benzhydrazid), Einw. von Alkali, Bild. von Benzal-benzoylhydrazin u. Benzaldazin aus — *Th. Curtius* 2 2560. — *symm.* Benzoylverb. d. Benzhydrazids s. u. $C_{14}H_{12}O_2N_2$, *symm.* Dibenzoylhydrazin.

Salicylaldehyd, Bromir. *H. Simonis, G. Wenzel* 2 1963; Einw. von β-Naphtol *M. Rogow* 3 3538.

$C_7H_6O_3$ Allo-furylacrylsäure, Siede- u. Sublimat-Punkt im Vacuum *C. Liebermann, C. N. Rüber* 2 2402.

Benzoylwasserstoffhyperoxyd, Bild., Eig. *A. Baeyer, V. Villiger* 1 858; Darst. aus Benzoylhyperoxyd, Eig., Constitut., Vergl. mit H_2O_2, Caro'scher Säure u. unterchloriger Säure, Anal., Verh. gg. $KMnO_4$, Ueberf. in Benzoësäure, Oxydat. d. Anilins, Menthons u. Benzaldehyds dch. —, Eig. u. Anal. von Salzen, Verh. gg. Benzoylchlorid u. Acetanhydrid, Bild. aus Benzaldehyd *dies.* 2 1569; Bezeichn. als Benzoporsäure *dies.* 2 2420.

Furyl-acrylsäure, Siede- u. Sublimat-Punkt im Vacuum *C. Liebermann, C. N. Rüber* 2 2402.

m-Oxy-benzoësäure, Trenn. von d. *p*-Verb. *R. Störmer, J. Boes* 3 3019; — Na-Salz d. Aethylesters, Verkett. mit α-Bromfettsäureestern *C. A. Bischoff* 1 1404.

p-Oxy-benzoësäure, Trenn. von d. *m*-Verb. *R. Störmer, J. Boes* 3 3019; — Na-Salz d. Aethylesters, Verkett. mit α-Bromfettsäureestern *C. A. Bischoff* 1 1404.

cyclo-Pentadien-oxalsäure, — Aethylester, Bild., Eig. *J. Thiele* 1 671.

Salicylsäure, Nitrir. u. Sulfurir. *R. Hirsch* 3 3238. — Na-Salz d. Aethylesters, Verkett. mit α-Bromfettsäureestern *C. A. Bischoff* 1 1398.

$C_7H_6O_4$ Dioxy-2.5-benzoësäure, Bild., Eig., Anal. *J. Thiele, J. Meisenheimer* 1 676.

Dioxy-3.4-benzoësäure (Protocatechusäure), Z. Bild. aus Apigenin *J. Czajkowski, St. v. Kostanecki, J. Tambor* 2 1938; Bild. aus Oxyapiin-, bezw. Luteolin-Methyläther *E. Vongerichten* 2 2335, 2342.

Furoyl-essigsäure, — Aethylester, Bild., Eig., Anal., Cu-Verb., Einw. von Phenylhydrazin, Ueberf. in Methylfurylketon *S. S. Sandelin* 1 492.

$C_7H_6O_8$ Dicarboxyglutaconsäure, — Diäthylester, Einw. auf Dibrom-5.6-indon-7 *Th. Lanser, F. Wiedermann* 2 2419.

Trimethylen-tetracarbonsäure, Bild. aus *symm.* Tricyan-trimethylen-tricarbonsäuretriäthylester, Eig., Anal.,

Salze, Ueberf. in Trimethylentricarbonsäure *G. Errera* 3 2980.

$C_7H_6N_2$ Phenyl-cyanamid, Ueberf. in Methyl-*s*-phenylharnstoff *J. Stieglitz, R. H. McKee* 1 810 Anm.; Einw. organ. Halogenverbb. *W. Traube, E. v. Wedelstaedt* 1 1884.

C_7H_7N *polym. p*-Tolylenimid, Bild. aus *p*-Tolylhydroxylamin *E. Bamberger* 3 3605, 3613.

$C_7H_7N_3$ *ω*-Triazo-toluol (Benzylazid), Bild., Eig., Anal. *Th. Curtius* 2 2562; Bild., Eig., Anal. *A. Wohl, C. Oesterlin* 2 2741.

C_7H_7Cl Benzylchlorid, Einw. auf Hydrazin *M. Busch, B. Weiss* 2 2702.

m-Chlor-toluol, Nitrir. *F. Reverdin, P. Crépieux* 2 2505.

C_7H_7Br Benzylbromid, Bild. aus Bromylphtalimid u. Toluol *J. Bredt, H. Hof* 1 23.

o-Brom-toluol, Darst. mittels Bromschwefel *A. Edinger, P. Goldberg* 3 2884.

p-Brom-toluol, Darst. mittels Bromschwefel, Eig., Anal. *A. Edinger, P. Goldberg* 3 2884.

C_7H_7J Benzyljodid, Bild. aus Benzylhydrazin *A. Wohl, C. Oesterlin* 2 2740.

m-Jodtoluol, Oxydat. zu *m*-Jodotoluol mittels d. Caro'schen Reagens, Rückbild. aus *m*-Jodotoluol bei d. Einw. von H_2O_2 *E. Bamberger, A. Hill* 1 536.

o-Jodtoluol, Oxydat. zu *o*-Jodotoluol mittels d. Caro'schen Reagens *E. Bamberger, A. Hill* 1 535; Bild. aus *o*-Toluoldiazoniumsalzen *A. Hantzsch* 2 2541; Darst. mittels Jodschwefel, Eig., Anal., Oxydat. *A. Edinger, P. Goldberg* 3 2877.

p-Jodtoluol, Oxydat. zu *p*-Jodotoluol mittels d. Caro'schen Reagens *E. Bamberger, A. Hill* 1 535; Bild. aus *p*-Toluoldiazoniumsalzen *A. Hantzsch* 2 2541; Darst. mittels Jodschwefel, Eig., Anal., Oxydat. *A. Edinger, P. Goldberg* 3 2877.

C_7H_8O Anisol, Einw. von Bromcyan u. $AlCl_3$ *R. Schall, W. Nörr* 1 1056; Bild. aus Benzoldiazoniumsalzen *A. Hantzsch* 2 2538.

Benzylalkohol, Bild. bei d. Oxydat. d. Toluols *M. Weiler* 1 467.

m-Kresol, Dynam. Untersuch. d. Einw. von Diazobenzol- u. *syn*.-diazobenzolsulfosaurem Natrium auf *m*-Kresol-Natrium *H. Goldschmidt, G. Keppeler* 1 898; Verh. d. Dämpfe gg. Tesla-Ströme *H. Kauffmann* 2 1729. — Na-Salz, Verkett. mit *α*-Bromfettsäureestern *C. A. Bischoff* 1 1251.

o-Kresol, Verh. d. Dämpfe gg. Tesla-Ströme *H. Kauffmann* 2 1729; Bild. aus Indenharz *G. Krämer, A. Spilker* 2 2201; aus polymerisirt. Methyl-cumaron, Anal. d. Phenylcarbaminsäureesters *R. Stoermer, J. Boes* 3 3018. — Na-Salz, Darst., Eig., Anal., Verkett. mit *α*-Bromfettsäureestern *C. A. Bischoff* 1 1249.

p-Kresol, Verh. d. Dämpfe gg. Tesla-Ströme *H. Kauffmann* 2 1729. — Na-Salz, Verkett. mit α-Bromfettsäureestern *C. A. Bischoff* 1 1257.

$C_7H_8O_2$ Brenzcatechin-monomethyläther (Guajacol), Verwend. z. Nachweis von Nitriten im Trinkwasser *L. Spiegel* 1 643. — Na-Salz, Verkett. mit α-Bromfettsäureestern *C. A. Bischoff* 1 1392.

Dioxy-3.5-toluol (Orcin), Verkett. mit α-Bromfettsäureestern *C. A. Bischoff* 2 1683.

$C_7H_8O_3$ Anhydrid $C_7H_8O_3$, Bild. aus d. Imid $C_7H_9O_3N$ (aus d. drei- u. zwei-bas. Hämatinsäure), Eig., Anal., Salze, Constitut. *W. Küster* 3 3023.

$C_7H_8N_2$ *polym.* (?) Andro-*m*,*p*-diamino-benzylalkohol, Bild., Eig. *J. Meyer, M. Rohmer* 1 254.

Benzalhydrazin, Reduct. zu Benzylhydrazin *Th. Curtius* 2 2459. — Benzoylverb., (Benzyliden-benzhydrazid), Bild. aus Benzhydrazid, Ueberf. in Benzaldazin *Th. Curtius* 2 2560; Bild. bei d. Einw. von Luft u. Wasser auf *N*-Benzylhydroxylamin, Eig., Anal., Spalt. *E. Bamberger, B. Szolayski* 3 3194.

C_7H_9N Benzylamin, Verh. d. Dämpfe gg. Tesla-Ströme *H. Kauffmann* 2 1731.

α,α'-Lutidin, Oxydat. zu α-Methyl-pyridin-α'-carbonsäure *A. Ladenburg, K. Scholtze* 1 1081.

α,γ-Lutidin, Anlager. von Formaldehyd *O. Engels* 1 1087.

Methylanilin, Einw. von Pikrylchlorid *E. Wedekind* 1 434; Bild. aus Methylen-*N*,*N*-diphenylhydroxylamin *E. Bamberger, F. Tschirner* 1 957; Einw. von Bromcyan *R. Scholl, W. Nörr* 2 1552; Verh. d. Dämpfe gg. Tesla-Ströme *H. Kauffmann* 2 1730; Darst. mittels Dimethylsulfat *F. Ullmann, P. Wenner* 2 2476. — Bromhydrat, Bild., Eig., Anal. *R. Scholl, W. Nörr* 2 1553.

m-Toluidin, Bromir. *E. Fischer, A. Windaus* 2 1974; Azoverbb. aus (Dimethyl-)— *S. Samelson* 3 3479. — Acetylverb., Chlorir. *F. Reverdin, P. Crépieux* 2 2503.

o-Toluidin, Geschw. d. Diazotir. *M. Schümann* 1 529; Verh. d. Dämpfe gg. Tesla-Ströme *H. Kauffmann* 2 1730; Bromir. *E. Fischer, A. Windaus* 2 1974; Einw. von Acetaldehyd *A. Eibner, F. Peltzer* 3 3461; Einw. unterchlorig. Säure *W. Meigen, W. Normann* 2 2713. — Acetylverb., (Acet-*o*-toluid), Sulfurir. *A. Junghahn* 1 1366; Nitrir., Chlorir. *F. Reverdin, P. Crépieux* 2 2493; Einw. von Chloracetylchlorid u. α-Brompropionylbromid + $AlCl_3$ *F. Kunckell* 2 2649, 2653; Bild. aus Acetyl-*o*-tolylthiocarbamid, Eig., Anal. *A. Hugershoff, W. Chr. König* 3 3035. — Wismuthchlorid-Doppelsalz, Bild., Eig., Anal. *O. Hauser, L. Vanino* 2 2271.

p-Toluidin, Geschw. d. Diazotir. *M. Schümann* 1 529;

Condensat. mit Brenztraubensäure u. Formaldehyd *O. Doebner, E. Bischkopff* 1 678; Verb. d. Dämpfe gg. Tesla-Ströme *H. Kauffmann* 2 1780; Bromir. *E. Fischer, A. Windaus* 2 1974; Phosphorylir. *W. Autenrieth, P. Rudolph* 2 2106; Sulfophosphorylir. *dies.* 2 2114; Einw. unterchlorig. Säure *W. Meigen, W. Normann* 2 2713; *i*-Diazotir. *E. Bamberger, E. Rüst* 3 3512. — Acetylverb. (Acet-*p*-toluid), Sulfurir. *A. Junghahn* 1 1366; Chlorir. *F. Reverdin, P. Crépieux* 2 2500; Einw. von Chloracetylchlorid + $AlCl_3$ *F. Kunckell* 2 2647. — Wismuthchlorid-Doppelsalz, Bild., Eig., Anal. *O. Hauser, L. Vanino* 2 2271.

$C_7H_{10}O_2$ *β*-Methyl-*γ*-äthyliden-butyrolacton, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in *β,δ*-Dimethyl-lävulinsäure *H. v. Pechmann* 3 3325, 3336.

Δ^1-Tetrahydro-benzoësäure, Ueberf. in Δ^2-Tetrahydrobenzoësäure *W. Braren, E. Buchner* 3 3455.

Δ^2-Tetrahydro-benzoësäure, Darst., Eig. d. Aethylesters, Condensat. mit Diazoessigsäureester *W. Braren, E. Buchner* 3 3455.

Verb. $(C_7H_{10}O_2)_x$ (aus Strophantidin), Erkenn. als Strophantidinsäurelacton *F. Feist* 2 2071.

$C_7H_{10}O_3$ *α,β*-Dimethyl-ketotetramethylen-*β*-carbonsäure, Bild., Eig., Anal., Semicarbazon *A. Michael* 3 3756.

β-Ketohexamethylen-*α*-carbonsäure. — Aethylester, Nitrosir. *W. Dieckmann* 1 593.

Methyl-*β*-ketopentamethylen-carbonsäure. — Aethylester, Bild., Eig., Constitut., Ueberf. in *α*-Oximino-*β*-methyladipinsäureester *W. Dieckmann, A. Groeneveld* 1 595.

$C_7H_{10}O_4$ Aethoxymethylen-acetessigsäure, Condensat. mit Na-Cyanacetamid *G. Errera* 3 2969.

α-Aethyliden-glutarsäure, Bild. aus Capro-*δ*-lacton-*γ*-carbonsäure *F. Fichter, C. Dreyfus* 2 1454.

i-Butyryl-brenztraubensäure, Bild., Eig. *M. Conrad* 3 3436.

Capro-*δ*-lacton-*γ*-carbonsäure, Ueberf. in *α*-Aethylidenglutarsäure *F. Fichter, C. Dreyfus* 2 1454.

α,α-Dimethyl-glutaconsäure, Bild. aus d. Lacton d. *α,α*-Dimethyl-*γ*-oxy-glutarsäuremethylesters, Eig., Anal., Ag-Salz *M. Conrad* 2 1922.

Lacton d. *α,α*-Dimethyl-*γ*-oxy-glutarsäure, Eig., Anal. d. Ag-Salzes. — Methylester, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in *α,α*-Dimethyl-glutaconsäure *M. Conrad* 2 1920.

Teraconsäure, Oxydat. mit $KMnO_4$ in alkal. Lsg., Bild. von Oxalessigsäure aus — *R. Fittig* 1 1296.

Säure $C_7H_{10}O_4$, Bild. aus Pilocarpin, Eig., Anal., Aethylester, Ident. mit d. Piluvinsäure von Pinner u. Kohl-

hammer *H. A. D. Jowett* 3 2894. — Monoäthylester, Ident. mit d. Diäthylester d. Säure $C_8H_{12}O_5$ (aus Piluvinsäure) *A. Pinner, E. Kohlhammer* 2 2859.

Säure $C_7H_{10}O_4$, Bild. aus d. Imid $C_7H_9O_3N$ (aus zwei- u. drei-bas. Hämatinsäure), Eig., Anal., Ca-Salz, Constitut. *W. Küster* 3 3023.

$C_7H_{10}O_5$ α,α'-Dimethyl-acetondicarbonsäure. — Diäthylester, Condensat. mit Bromessigsäureester *H. v. Pechmann* 3 3327, 3333.

$C_7H_{10}O_6$ α-Methyl-tricarballylsäure, Bild. aus Butan-α,β,γ,γ-tetracarbonsäureester, Eig., Anal. *A. Michael* 3 3762.

β-Methyl-tricarballylsäure, Bild. aus β-Methyl-propan-α,β,γ,γ-tetracarbonsäureester, Eig. *A. Michael* 3 3760.

β-Methyl-propan-α,γ,γ-tricarbonsäure. — Triäthylester, Bild., Eig., Anal., Einw. von Na, Methylir. *A. Michael* 3 3748.

$C_7H_{10}N_2$ Benzylhydrazin, Bild. aus Benzalhydrazin, Anal. d. Chlorhydrats *Th. Curtius* 2 2460; Einw. von salpetrig. Säure *ders.* 2 2561; Bild., Eig., Anal., Chlorhydrat, Oxydat., Einw. von N_2O_3 *A. Wohl, C. Oesterlin* 2 2739; Kuppel. mit Benzoldiazoniumchlorid u. Nitro-4-benzoldiazoniumchlorid *A. Wohl, H. Schiff* 2 2755.

α-Methyl-phenyl-hydrazin, Einw. von Chlorkohlensäureester *M. Busch, C. Heinrichs* 1 459 Anm.

m-Toluylendiamin-3.4, Bild. aus p-Amino-m-nitro-benzylalkohol, Eig. *J. Meyer, M. Rohmer* 1 254; Einw. von Formaldehyd *F. Ullmann, E. Naef* 1 913; Verh. d. Dämpfe gg. Tesla-Ströme *H. Kauffmann* 2 1780; Basicitätsdiff. d. beiden Amino-Gruppen im —, Condensat. d. Acetylverbb. mit Diacetbernsteinsäureester *C. Bülow* 2 2864.

$C_7H_{11}N$ Nortropidin, Bild., Eig., Anal. *R. Willstätter, F. Iglauer* 2 1640.

$C_7H_{11}N_3$ β,β'-Diamino-α,α'-lutidin, Bild., Eig., Anal., Chlorhydrat *E. Mohr* 1 1118.

$C_7H_{12}O$ β-Methyl-*cyclo*-hexanon, Einw. d. Caro'schen Reagens *A. Baeyer, V. Villiger* 1 861, Bild. von α-Methyl-adipinsäure aus — *W. Markownikoff* 2 1909.

Suberon, Einw. d. Caro'schen Reagens *A. Baeyer, V. Villiger* 1 862.

$C_7H_{12}O_2$ Methoxy-mesityloxyd, Bild., Eig., Anal. *H. Pauly, H. Lieck* 1 503.

β-Methyl-γ,δ-hexensäure, Bild., Eig., Anal., Oxydat. zu Methylbernsteinsäure, Dibromid *H. v. Pechmann* 3 3326, 3340.

polym. Suberonhyperoxyd, Bild., Eig., Anal. *A. Baeyer, V. Villiger* 1 863.

$C_7H_{12}O_3$ β,δ-Dimethyl-lävulinsäure, Bild. aus β-Methyl-γ-äthyliden-butyrolacton, Synthese aus α,α'-Dimethylacetondi-

carbonsäureester, Eig., Anal., Semicarbazon *H. v. Pechmann* 3 3826, 3836.

$C_7H_{12}O_4$ *α,α*-Dimethyl-glutarsäure, Bild. aus *α*-Campholytsäure, Eig., Anal. *F. Tiemann, M. Kerschbaum, H. Tigges* 3 2942; Bild. aus *cyclo*-Geraniolen *F. Tiemann, R. Schmidt* 3 3712.

β,β-Dimethyl-glutarsäure, Bild. aus Dimethylmethylen-di-cyanessigester, Anal. d. Ag-Salzes *G. Komppa* 3 3534.

Malonester, s. $C_3H_4O_4$, Malonsäure, Diäthylester d. —.

α-Methyl-adipinsäure, Bild. aus *β*-Methyl-*cyclo*-hexanon, Eig., Aethylester *W. Markownikoff* 2 1909.

β-Methyl-adipinsäure. — Aethylester, Condensat. dch. Natrium *W. Dieckmann, A. Groeneveld* 1 595; Bild. aus Pulegon u. Menthon *W. Markownikoff* 2 1909.

i-Propyl-bernsteinsäure, Bild. aus Carvotanaceton u. Terpenon, bezw. d. Säure $C_9H_{16}O_4$, Eig., Anal., Ag-Salz *F. W. Semmler* 2 2457.

$C_7H_{12}O_5$ Verb. $C_7H_{12}O_5$, Bild. aus *α*-Campholytsäure, Eig., Anal. *F. Tiemann, M. Kerschbaum, H. Tigges* 3 2942.

$C_7H_{13}N$ *sog.* Dimethyl-piperidein (von Ladenburg), Constitut., Bild., Salze *R. Willstätter* 1 369, 374.

Nortropan, Bild. aus Tropan mittels unterchlorig. Säure, Nitrosoverb. *R. Willstätter, F. Iglauer* 2 1640.

$C_7H_{14}O$ Aethyl-butyl-pinacolin (Aethyl-*tert.*-Butyl-Keton), Bild. aus Nitro-*i*-heptan, Eig., Semicarbazon *W. Markownikoff* 2 1906.

Dipropyl-keton, Einw. d. Caro'schen Säure *A. Baeyer, V. Villiger* 1 125; 2 2483.

$C_7H_{14}O_2$ Acroleïn-acetal, Ueberf. in Glycerinaldehyd *A. Wohl, C. Neuberg* 3 3099.

$C_7H_{14}O_3$ Methyl-3(od.-2)-hexanol-6(od.-1)-säure-1 (od.-6), Bild., Eig., Anal. d. Aethylesters u. Ag-Salzes *A. Baeyer, V. Villiger* 1 861.

ζ-Oxy-önanthsäure (Heptanol-7-säure-1), Bild., Eig., Anal. d. Aethylesters u. Ag-Salzes, Einw. von HJ *A. Baeyer, V. Villiger* 1 868.

$C_7H_{14}O_4$ *β,β*-Diäthoxy-propionsäure, Bild., Eig., Anal. d. Methylesters, Ueberf. in Malonaldehydsäure *A. Wohl, W. Emmerich* 2 2763.

$C_7H_{14}N_2$ Dipropyl-cyanamid, Bildd. aus Tripropylamin, Aethyl- u. Methyl-Dipropylamin, Eig. *J. v. Braun* 2 1447.

$C_7H_{15}N$ *α*-Aethyl-piperidin, Spalt. in *d*- u. *l*- — *H. Frese* 3 3483; Bild. aus *α*-Picolylalkin, Eig., Salze, Nitroso- u. Benzolsulfo-Verb., Methylir. *A. Lipp* 3 3513.

d-*α*-Aethyl-piperidin, Bild., Eig., Tartrat *H. Frese* 3 3484.

l-*α*-Aethyl-piperidin, Bild., Eig. *H. Frese* 3 3484.

Dimethylamino-1-amylen-4.5 (sog. Dimethylpiperidin), Verh. gg. Halogene, Constitut., Bild. aus d. Dibromid u. Dijodid (*N*-Dimethyl-*α*-jodmethyl-pyrrolidiniumjodid,

bezw. *N*-Dimethyl-α-brommethyl-pyrrolidiniumbromid), Eig., Anal. *R. Willstätter* 1 365, 369, 377.

α,γ-Lupetidin, Spalt. in d. opt. Isom. *O. Engels* 1 1088.

$C_7H_{16}O_2$ β-Oxy-propionacetal, Bild., Eig., Anal., Oxydat. *A. Wohl, W. Emmerich* 2 2762.

$C_7H_{16}O_4$ Glycerinaldehyd-diäthylacetal, Darst. aus Acroleïnacetal u. *racem.*-Glycerinaldehyd, Versuch., Eig., Anal. *A. Wohl, C. Neuberg* 3 3099, 3103.

$C_7H_{17}N$ Amino-*i*-heptan (Aethyl-*tert.*-Butyl-carbinamin), Bild., Eig., Anal. d. Au-Salzes *W. Markownikoff* 2 1907.

Heptylamin, Einw. d. Wassers auf —-Seifen *F. Krafft, R. Funcke* 3 3210.

Methyl-dipropyl-amin, Bild., Eig., Verb. gg. Bromcyan, Anal. d. Bromhydrats *J. v. Braun* 2 1447.

7 III

$C_7H_2N_3Br_3$ *syn*-Tribrom-2.4.6-benzoldiazocyanid, Eig., Verh. gg. Salzsäure *A. Hantzsch* 2 2176.

$C_7H_3O_2N_3$ α,α'-Dioxy-β,β'-dicyan-pyridin, Bild., Eig., Anal. d. NH_4-Salzes, Ueberf. in α,α'-Dioxy-β-cyan-pyridin-β'-carbonamid *G. Errera* 3 2973.

$C_7H_3O_4N_3$ Metapurpursäure. — K-Salz, Darst., Eig., Anal., Constitut., Einw. von Salpetersäure *W. Borsche* 2 2719.

$C_7H_3O_5N_3$ *m*-Dinitro-oxy-benzonitril, Bild. aus metapurpursaurem Kalium, Eig., Anal., K-Salz *W. Borsche* 2 2722.

$C_7H_3N_3Br_2$ Dibrom-2.4-benzoldiazocyanid, Elektr. Leitfähigk. d. *syn*—, Bild. von Dibrom-2.4-benzoldiazoniumcyanid aus — *A. Hantzsch* 2 2175.

$C_7H_4O_2N_2$ *p*-Nitro-benzonitril, Reduct. *H. Rupe, K. v. Majewski* 3 3406.

$C_7H_4O_2Cl_2$ Dichlor-2.5-benzoësäure, Bild. aus Dichlor-3.6-anthranilsäure, Eig. *C. Graebe, S. Gourevitz* 2 2026.

$C_7H_4O_2Br_2$ Dibrom-3.5-salicylaldehyd, Darst., Eig., Na-Salz u. Einw. von Acetanhydrid auf Letzt., Acetylverb., Ueberf. in Dibrom-3.5-cumarin *H. Simonis, G. Wenzel* 2 1963.

p-Oxy-dibrom-benzaldehyd. — Phenylhydrazon, Oxydat. mit Luftsauerstoff *H. Bilte* 2 2296.

$C_7H_4O_4N_2$ α,α'-Dioxy-β'-cyan-nicotinsäure, Bild., Eig., Anal. d. Amids u. seines α-NH_4-Salzes *G. Errera* 3 2975.

$C_7H_4O_4S$ *o*-Sulfobenzoësäure-Anhydrid, Ueberf. in Benzophenon-*o*-sulfosäure u. Homologe ders. *C. Krannich* 3 3486.

C_7H_4NBr *p*-Brom-benzonitril, Anlager. von H_2S *F. Saulmann* 2 2636.

$C_7H_4N_3Cl$ *syn*-*p*-Chlorbenzoldiazocyanid, Eig., elektr. Leitfähigk., Isomerisat. zum *anti*-— *A. Hantzsch* 2 2177.

$C_7H_4N_3Br$ *syn*-*p*-Brombenzoldiazocyanid, Eig., elektr. Leitfähigk., Isomerisat. zum *anti*-— u. *p*-Brombenzoldiazoniumcyanid *A. Hantzsch* 2 2176; Verh. gg. Cuproverbb. *A. Hantzsch, J. W. Blagden* 2 2550.

C_7H_5ON Anthranil. — Acetylverb., Bild. aus Carboxanthranilsäuremonoäthylester, Eig., Anal., Ueberf. in Acetylanthranilsäure *J. Bredt, H. Hof* 1 29.

Phenyl-*i*-cyanat, Einw.: auf β-Aminocrotonsäureester *R. Behrend, F. C. Meyer* 1 622; auf Uramil u. Aminophenole *E. Fischer* 2 1701; auf Methylenverbb. unter Bild. von *C*-Derivv. *W. Dieckmann* 2 2002.

$C_7H_5ON_3$ *p*-Triazo-benzaldehyd, Bild., Eig., Anal. *H. Rupe, K. v. Majewski* 3 3405.

$C_7H_5OBr_3$ Oxy-2-dibrom-3.5-benzylbromid. — Acetylverb., Einw. von Anilin *K. Auwers* 2 1923.

$C_7H_5O_3N_3$ *m*-Triazo-benzoësäure. — Methylester, Bild., Eig., Anal. *H. Rupe, K. v. Majewski* 3 3405.

o-Triazo-benzoësäure. — Methylester, Bild., Eig., Anal. *H. Rupe, K. v. Majewski* 3 3405.

p-Triazo-benzoësäure. — Methylester, Bild., Eig., Anal. *H. Rupe, K. v. Majewski* 3 3404, 3409.

p-Triazo-brenzcatechinmethylenäther, Bild., Eig. *H. Rupe, K. v. Majewski* 3 3404.

$C_7H_5O_2J$ *o*-Jod-benzoësäure, Bild. aus *o*-Jodtoluol, Eig. *A. Edinger, P. Goldberg* 3 2878. — Chlorid, Einw. von H_2O_2 in alkal. Lsg. *L. Vanino, E. Uhlfelder* 1 1048.

p-Jod-benzoësäure, Bild. aus *p*-Jodtoluol, Eig., Anal. *A. Edinger, P. Goldberg* 3 2878.

$C_7H_5O_3N$ *m*-Nitro-benzaldehyd. — Phenylhydrazon, Kryoskop. Verh. in *p*-Dibrombenzol *K. Auwers, G. Mann* 1 1304.

o-Nitro-benzaldehyd, Condensat. mit *o*- u. *p*-Methoxyphenylessigsäure *R. Pschorr, O. Wolfes, W. Buckow* 1 167, 172. — Phenylhydrazon, Kryoskop. Verh. in *p*-Dibrombenzol *K. Auwers, G. Mann* 1 1304.

p-Nitro-benzaldehyd. — Phenylhydrazon, Kryoskop. Verh. in *p*-Dibrombenzol *K. Auwers, G. Mann* 1 1304.

$C_7H_5O_3J$ *o*-Jodoso-benzoësäure, Bild. aus *o*-Jodbenzoylchlorid u. H_2O_2 in alkal. Lsg., Eig., Anal., Unterscheid. von d. V. Meyer'schen —, Constitut. Oxydat. zu *o*-Jodo-benzoësäure *L. Vanino, E. Uhlfelder* 1 1048.

o-Jodoso-benzoësäure (von V. Meyer), Constitut. *L. Vanino, E. Uhlfelder* 1 1049.

$C_7H_5O_4N$ Pyridin-α,α'-dicarbonsäure, Darst. aus Pyridinbasen, Eig., Anal. d. K-Salzes *A. Pinner* 1 1229.

$C_7H_5O_4J$ *o*-Jodo-benzoësäure, Bild. aus d. beid. *o*-Jodoso-benzoësäuren *L. Vanino, E. Uhlfelder* 1 1049.

$C_7H_5O_5N$ *o*-Nitrophenyl-carbonat. — Aethylester, Verh. bei d. Reduct. *J. H. Ransom* 1 199.

Nitro-3-salicyl-2-säure-1, Bild., Eig., Trenn. von d. Nitro-5-säure, Verh. gg. Schwefelsäure *R. Hirsch* 3 3240.

Nitro-5-salicyl-2-säure-1, Bild., Eig., Trenn. von d. Nitro-3-säure, Verh. gg. Schwefelsäure *R. Hirsch* 3 3240.

$C_7H_4O_6N$ Cyan-trimethylen-*symm.*-tricarbonsäure, Bild., Eig., Ag-Salz *G. Errera* 3 2981.

$C_7H_4O_7N_6$ Methyl-pikryl-nitrosamin (Nitroso-methylpikramid), Verh. gg. Benzol, β-Naphtol u. Amine, Darst., Eig., Anal., Verh. beim Erhitzen *E. Bamberger, J. Müller* 1 100.

C_7H_5NS Phenyl-senföl, Einw. auf β-Amino-crotonsäureester *R. Behrend, F. C. Meyer* 1 624.

$C_7H_6O_3N_2$ *polym.* Anhydro-*m*-nitro-*p*-amino-benzylalkohol, Bildd., Eig., Anal., Verh. gg. HCl u. H_2SO_4 *J. Meyer, M. Rohmer* 1 252.

Benzoldiazocarbonsäure, Bezeichn. als Benzol-azocarbonsäure *A. Hantzsch* 2 2557.

$C_7H_6O_6N_4$ Methyl-Dinitro-2.4-phenyl-Nitrosamin, Bild., Eig., Anal., Verh. beim Erhitzen u. gg. α-Naphtylamin *E. Bamberger, J. Müller* 1 111.

$C_7H_6O_3S$ *o*-Sulfobenzoësäure, Darst., Eig., Anal., krystallograph. Untersuch. d. NH_4-Salzes (A. Sachs) *C. Krannich* 3 3485.

$C_7H_6O_8N_4$ Methyl-pikramid, Bild. aus Methyl-pikryl-nitrosamin, Verb. mit β-Naphtylamin *E. Bamberger, J. Müller* 1 108.

$C_7H_6O_6S$ Salicyl-sulfosäure, Darst., Eig., Nichtexistenz d. — von Remsen, Verh. gg. Salpetersäure *R. Hirsch* 3 3238.

i-Salicyl-sulfosäure (von Remsen), Nichtexistenz d. — *R. Hirsch* 3 3238.

$C_7H_6NCl_3$ Trichlor-*m*-toluidin. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal. *F. Reverdin, P. Crépieux* 2 2504.

C_7H_7ON *o*-Amino-benzaldehyd, Einw. von Pikrylchlorid *E. Wedekind* 1 432.

Anhydro-*p*-hydroxylaminobenzylalkohol, Bild., Eig. *E. Bamberger* 1 948.

Benzaldoxim s. C_7H_6O, Benzaldehyd, Oxim d. —.

Benzamid s. $C_7H_6O_2$, Benzoësäure, Amid d. —.

p-Nitroso-toluol, Bild. aus *p*-Tolylhydroxylamin *E. Bamberger, F. Brady* 1 274.

$C_7H_7ON_3$ *o*-Triazo-anisol, Bild., Eig., Anal. *H. Rupe, K. v. Majewski* 3 3405.

p-Triazo-anisol, Bild., Eig., Anal. *H. Rupe, K. v. Majewski* 3 3405.

C_7H_7OBr *p*-Brom-anisol, Bild. bei d. Einw. von Bromcyan u. $AlCl_3$ auf Anisol, Eig., Anal., Verseif. *R. Scholl, W. Noerr* 1 1057.

$C_7H_7O_2N$ *m*-Amino-benzoësäure, Einw. von Pikrylchlorid *E. Wedekind* 1 431.

o-Amino-benzoësäure (Anthranilsäure), Bild. von Estern d. — aus Isatosäureanhydrid, Entsteh. d. Acetylverb. aus Acetanthranil *J. Bredt, H. Hof* 1 28; Einw.: von Pikrylchlorid *E. Wedekind* 1 431; von Chloressigsäureestern, bezw. von Chloressigsäure auf —-Ester *D. Vorländer, R. v. Schilling* 1 554; von Chloracet-Amid u. -Anilid auf Anthranilsäureester *D. Vorländer, H. Weis-*

brenner 1 555; Condensat. mit Brommalonsäureester *D. Vorländer, C. Koettnitz* 2 2467. — Methylester, Nichtvork. im reinen, äther. Jasminblüthenöl *A. Hesse* 2 1589; Prioritätsreclamat. bez. d. Entdeck. d. — im Neroliöl (Entgegn. an H. Walbaum) *E. u. H. Erdmann* 2 2061; Gesch. d. Entdeck. d. — im Neroliöl *H. Walbaum* 3 2994.

p-Amino-benzoësäure, Einw. von Pikrylchlorid *E. Wedekind* 1 431. — Methylester, Ueberf. in *p*-Triazo-benzoësäuremethylester *H. Rupe, K. v. Majewski* 3 3409.

p-Amino-brenzcatechinmethylenäther, Bild., Eig., Anal. d. Chlorhydrats u. d. Acetylverb., Diazotir. *H. Rupe, K. v. Majewski* 3 3403.

Benzhydroxamsäure, Bild. bei d. Einw. d. Caro'schen Reagens auf Benzaldoxim, Eig., Anal. *E. Bamberger* 2 1781; Einw. von *N*-Benzylhydroxylamin *E. Bamberger, B. Szolayski* 3 3195 Anm.

Carbaminsäure-phenylester (Phenylurethan), Bild. aus Phenol u. Knallquecksilber, Eig., Anal., Spalt. dch. Schwefelsäure u. Ammoniak *R. Scholl, F. Kaper* 1 53.

α-Methyl-pyridin-*α'*-carbonsäure, Bild. aus *α,α'*-Lutidin, Eig., Anal., Salze *A. Ladenburg, K. Scholtze* 1 1081; Darst. aus Pyridinbasen *A. Pinner* 1 1227; Eig., Anal., Salze *A. Pinner, J. Lewin* 1 1230.

o-Nitro-toluol, Elektrolyt. Reduct. *W. Loeb* 2 2333.

Phenyl-nitro-methan, Isolir. aus d. Einw.-Prod. d. Caro'schen Reagens auf Benzaldoxim, Ueberf. in Phenyl-nitroformaldehydrazon *E. Bamberger* 2 1787; Bild. bei d. Einw. von Diazobenzol auf Nitromethan *E. Bamberger, O. Schmidt, H. Levinstein* 2 2053, 2056.

i-Phenyl-nitro-methan, Bild. bei d. Einw. d. Caro'schen Reagens auf Benzaldoxim *E. Bamberger* 2 1781.

$C_7H_7O_3N_3$ Formyl-nitroso-phenylhydrazin, Bild., Eig., Reduct. *A. Wohl* 2 2759.

m-Nitrobenzal-hydrazin, Bild., Eig., Anal., Spalt. Oxydat., Benzaldehyd-, Acetaldehyd-, Aceton- u. Salicylaldehyd-Verb. *Th. Curtius, A. Lublin* 2 2412.

o-Nitrobenzal-hydrazin, Bild., Eig., Anal., Spalt., Oxydat., Verb. mit Benzaldehyd, Aceton u. Acetaldehyd *Th. Curtius, A. Lublin* 2 2463.

p-Nitrobenzal-hydrazin, Bild., Eig., Anal., Spalt., Oxydat., Verb. mit Benzaldehyd, Acetaldehyd, Aceton, Zimmtaldehyd *Th. Curtius, A. Lublin* 2 2464.

Nitro-formaldehydrazon, Bild., Eig. *E. Bamberger, O. Schmidt, H. Levinstein* 2 2052, 2060.

$C_7H_7O_2J$ *m*-Jodo-toluol, Darst., Eig., Anal., Einw. von H_2O_2 *E. Bamberger, A. Hill* 1 536.

o-Jodo-toluol, Darst. aus o-Jodtoluol mittels d. Caro'schen Reagens, Eig., Anal. *E. Bamberger, A. Hill* 1 535.

p-Jodo-toluol, Darst. aus *p*-Jodtoluol mittels d. Caro-schen Reagens, Eig., Anal. *E. Bamberger, A. Hill* **1** 585.

$C_7H_7O_4N$ *o*-Aminophenyl-carbonat. — Aethylester, Bild., Eig., Anal. von Salzen, Umlager. in *o*-Oxyphenyl-urethan *J. H. Ransom* **1** 204.

Nitroso-orcin, Bild., Eig., Leitfähigk. d. gelben u. rothen Modificat. *F. Henrich* **2** 1433.

$C_7H_7O_3N_3$ Methyl-*p*-nitrophenyl-nitrosamin, Bild. von Diazo-methan aus — (Noelting), Verh. beim Erhitzen u. gg. α-Naphtylamin *E. Bamberger, J. Müller* **1** 101 Anm., 119.

$C_7H_7O_4N_3$ Dinitro-2.4-methylanilin, Bild. aus Methylanilin u. sd. verd. Salpetersäure, Nitrosoverb. u. Rückbild. aus Letzt. *E. Bamberger, J. Müller* **1** 111.

$C_7H_7NCl_2$ Dichlor-4.6-*m*-toluidin-3. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal., Verseif., Ueberf. in Trichlor-2.4.5-toluol *F. Reverdin, P. Crépieux* **2** 2504.

$C_7H_7NBr_2$ Dibrom-3.5-*o*-toluidin. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal. *F. D. Chattaway, K. J. Orton* **2** 2399.

$C_7H_8ON_2$ Benzhydrazid (Benzoylhydrazin) s. $C_7H_6O_2$, Benzoë-säure, Hydrazid d. —.

Benzyl-nitrosamin. — Benzoylverb., Einw. auf prim. Amine *H. Apitzsch* **3** 3522.

Diazobenzol-methyläther, Bezeichn. als Benzol-azome-thyläther *A. Hantzsch* **2** 2558.

β-Formyl-phenylhydrazin, Einw. von Harnstoffchlorid *H. Rupe, H. Labhardt* **1** 239.

Imino-phenylcarbaminsäure. — Methylester s. u. $C_8H_{10}ON_2$, Methyl-*i*-phenylharnstoff.

m-Toluoldiazoniumhydroxyd, Zers. d. Salze dch. Jod-kalium *A. Hantzsch* **2** 2541.

o-Toluoldiazoniumhydroxyd, Zers. d. Salze dch. Jod-kalium *A. Hantzsch* **2** 2541.

p-Toluoldiazoniumhydroxyd, Zersetzungsgeschw. d. Salze dch. Wasser u. Jodkalium *A. Hantzsch* **2** 2580, 2541; Kuppel. mit Phenol *E. Bamberger* **3** 3191. — Chlorid, Kuppel. mit Diacetbernsteinsäureester *C. Bülow, A. Schle-singer* **3** 3363.

$C_7H_8ON_4$ Aethyl-9-oxy-8-purin, Bild., Eig., Anal., Salze *E. F. Armstrong* **2** 2314.

$C_7H_8O_2N_2$ Anisoldiazoniumhydroxyd, Elektr. Leitfähigk. *A. Engler, A. Hantzsch* **2** 2151; Ueberf. d. Bromids in *syn*-Diazoani-solkalium *A. Hantzsch* **2** 2159; — Chlorid, Zersetzungs-geschw. dch. Wasser *A. Hantzsch* **2** 2531. — Jodid, Bild., Eig. *A. Hantzsch* **2** 2182.

syn-Diazoanisol. — K-Salz, Bild. aus Anisoldiazonium-bromid, Eig., Anal. *A. Hantzsch* **2** 2159.

Nitro-4-methylanilin, Bild. aus Methyl-Nitro-4-phenyl-Nitrosamin, Eig., Anal. *E. Bamberger, J. Müller* **1** 112.

Nitro-3-*o*-toluidin-2, Darst. *F. Reverdin, P. Crépieux* 2 2498.

Nitro-5-*o*-toluidin-2, Darst. *F. Reverdin, P. Crépieux* 2 2498.

o-Nitro-*p*-toluidin, Einw. unterchlorig. Säure *W. Meigen, W. Normann* 2 2713.

Phenylcarbazinsäure. — Aethylester, Darst., Einw. von Phosgen *M. Busch, C. Heinrichs* 1 458.

$C_7H_8O_2N_4$ Dimethyl-1.3-dioxy-2.6-purin (Dimethyl-1.3-xanthin, Theophyllin), Quantitat. Bild. von Harnstoff u. Methylamin aus — *Ad. Jolles* 2 2120; synthet. Aufbau aus Cyanessigsäure, Bild. aus Dimethyl-1.3-amino-4-formylamino-5-dioxy-2.6-pyrimidin, Eig., Anal. *W. Traube* 3 3035, 3053; Bild. aus Methyl-1-xanthin, Eig., Anal. *M. Krüger* 3 3665.

Dimethyl-1.7-dioxy-2.6-purin (Dimethyl-1.7-xanthin, Paraxanthin), Bild. von Methylamin u. NH_3 aus — *Ad. Jolles* 2 2120.

Dimethyl-3.7-dioxy-2.6-purin (Dimethyl-3.7-xanthin, Theobromin), Synthet. Aufbau aus Cyanessigsäure, Bild. aus synthet. Methyl-3-xanthin, Eig., Anal. *W. Traube* 3 3035, 3050.

$C_7H_8O_3N_2$ *p*-Amino-*m*-nitro-benzylalkohol, Bild., Eig., Anal., Reduct. *J. Meyer, M. Rohmer* 1 254.

$C_7H_8O_3N_4$ Aethyl-9-harnsäure, Bild., Eig., Anal., K-Salz, Aethylir., Ueberf. in Aethyl-9-oxy-8-dichlor-2.6-purin *E. F. Armstrong* 2 2310.

Dimethyl-1.3-harnsäure, Bild. aus Dimethyl-1.3-amino-4-dioxy-2.6-pyrimidin-urethan-5, Eig., Anal. *W. Traube* 3 3055.

$C_7H_8O_3S$ *p*-Toluolsulfosäure, Destillat. d. — u. ihres Chlorids im abs. Vacuum, Eig., Anal. *F. Krafft, W. Wilke* 3 3208.

C_7H_8NCl *m*-Amino-benzylchlorid. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal. *B. Kühn* 3 2903.

o-Amino-benzylchlorid. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal. *B. Kühn* 3 2901.

p-Amino-benzylchlorid. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal. *B. Kühn* 3 2902.

γ-Chlor-α,α'-lutidin, Einw. von K-Sulfhydrat u. K-Sulfid *W. Marckwald, W. Klemm, H. Trabert* 2 1560.

Chlor-2-*m*-toluidin-3, Darst., Acetylverb. *F. Reverdin, P. Crépieux* 2 2500, 2503.

Chlor-5-*o*-toluidin-2, Darst. *F. Reverdin, P. Crépieux* 2 2499.

Chlor-6-*o*-toluidin-2, Darst. *F. Reverdin, P. Crépieux* 2499.

C_7H_8NBr Methyl-1-amino-2-brom-5-benzol, Methylir. *E. Fischer, A. Windaus* 2 1968.

Methyl-1-amino-3-brom-6-benzol, Bild., Eig., Anal. *E. Fischer, A. Windaus* 2 1968.

Methyl-1-amino-4-brom-3-benzol, Methylir. *E. Fischer, A. Windaus* 2 1968.

C_7H_9ON *o*-Anisidin, Verh. d. Dämpfe gg. Tesla-Ströme *H. Kauffmann* 2 1731; Condensat. mit Nitrosobenzol *E. Bamberger* 3 3190.

p-Anisidin, Geschw. d. Diazotir. *M. Schümann* 1 529; Condensat. mit Brenztraubensäure u. Formaldehyd *O. Doebner, E. Bischkopff* 1 679; Verh. d. Dämpfe gg. Tesla-Ströme *H. Kauffmann* 2 1731; elektr. Leitfähigk. d. Chlorhydrats *A. Engler, A. Hantzsch* 2 2152 Anm.; Bild. aus Phenylhydroxylamin *E. Bamberger* 3 3602, 3611.

N-(*β*)-Benzyl-hydroxylamin, Einw. von Luft u. Wasser, Condensat. mit Benzhydroxamsäure *E. Bamberger, B. Szolayski* 3 3193, 3195 Anm.

O-(*α*)-Benzyl-hydroxylamin, Einw. auf Ameisensäureester u. salzsauren Formiminoäther, Verh. beim Erhitzen *G. Schroeter, M. Peschkes* 1 1977.

o-Methylamino-phenol, Einw. von Chlorkohlensäureäthylester auf — u. dess. *N*-Benzoylverb. *J. H. Ransom* 1 208.

α-Picolylalkin, Bild. von *α*-Aethyl-piperidin aus — *A. Lipp* 3 3513.

m-Tolylhydroxylamin, Einw.: von Formaldehyd *E. Bamberger* 1 951; von Diazomethan *E. Bamberger, F. Tschirner* 1 958.

p-Tolylhydroxylamin, Verh. in wss. u. alkal. Lsg. gg. d. Luftsauerstoff *E. Bamberger* 1 115; vgl. *E. Bamberger, F. Brady* 1 274; Einw.: von Formaldehyd *E. Bamberger* 1 950; von Diazomethan *E. Bamberger, F. Tschirner* 1 958; Bild. von *p*-Tolylenimid, Methyl-2-hydrochinon-1.4 u. Methyl-2-amino-4-phenol-1 aus — *E. Bamberger* 3 3605, 3613.

$C_7H_9ON_3$ Nitroso-benzylhydrazin, Bild., Eig., Anal., Benzalverb. *Th. Curtius* 2 2561; Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Benzylazimid *A. Wohl, C. Oesterlin* 2 2740.

Phenylsemicarbazid, Einw. von Harnstoffchlorid *H. Rupe H. Labhardt* 1 244.

$C_7H_9O_2N$ Imid $C_7H_9O_2N$, Bild. aus d. dreibasischen Hämatinsäure u. deren Imid, Eig., Anal., Constitut., Verseif. *W. Küster* 3 3023.

$C_7H_9O_2N_5$ Nitro-4-diazobenzol-methylhydrazid, Bild., Eig., Anal., Benzalverb. *A. Wohl, H. Schiff* 2 2755.

C_7H_9NS *α*,*α'*-Lutidyl-*γ*-mercaptan (*γ*-Thio-*α*,*α'*-lutidon), Bild., Eig., Anal., Salze, Einw. von Jodmethyl, Chloraceton, *γ*-Chlor-*α*,*α'*-lutidin, Oxydat. zum Disulfid u. zur Sulfosäure *W. Marckwald, W. Klemm, H. Trabert* 2 1560.

$C_7H_9N_2Cl$ Chlor-3-diamino-4.6-toluol, Bild., Eig., Acetylverbb. *F. Reverdin, P. Crépieux* 2 2507.

$C_7H_9N_3S$ Phenyl-4-thiosemicarbazid, Bild. aus Thiocarbanilid u. Hydrazinhydrat, Eig., Anal. *M. Busch, P. Bauer* 1 1061.

$C_7H_8N_2S_2$ Dimethyl-4.4-dicyan-2.6-dihydroazdithin. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal. *G. Hellsing* **2** 1778.

$C_7H_{10}O_2N_4$ Dimethyl-1.3-amino-4-formylamino-5-dioxy-2.6-pyrimidin, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Theophyllin u. Caffein *W. Traube* **3** 3053.

$C_7H_{10}O_4N_4$ Aethyl-9-*ps*-harnsäure, Bild., Eig., Anal. d. K-Salzes, Ueberf. in Aethyl-9-harnsäure *E. F. Armstrong* **2** 2309.

Dimethyl-1.3-amino-4-dioxy-2.6-pyrimidin-carbaminsäure-5. — Aethylester, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Dimethyl-1.3-harnsäure *W. Traube* **3** 3055.

$C_7H_{10}NCl$ *N*-Chlor-nortropidin, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Nortropidin *R. Willstätter, F. Iglauer* **2** 1639.

$C_7H_{11}O_2N$ *N*-*i*-Propyl-succinimid, Bild., Eig., Anal., elektrolyt. Reduct. *J. Tafel, M. Stern* **2** 2232.

$C_7H_{11}O_3N_3$ Aethyl-5-oxy-3-triazol-propionsäure-1., Bild., Eig., Anal. *J. R. Bailey, S. F. Acree* **2** 1531.

$C_7H_{11}O_4N$ *N*-Methyl-pyrrolidin-α,α-dicarbonsäure. — Diäthylester, Bild., Eig., Ueberf. in Hygrinsäure *R. Willstätter* **1** 1165.

$C_7H_{11}O_5N$ α-Oximino-β-methyl-adipinsäure, Bild., Eig., Anal., Diäthylester, Salze, Spalt. *W. Dieckmann, A. Groeneveld* **1** 600, 605.

α-Oximino-pimelinsäure, Bild., Eig., Anal., Salze, Spalt. *W. Dieckmann* **1** 593.

$C_7H_{12}ON_2$ Nitroso-nortropan, Bild., Eig. *R. Willstätter, F. Iglauer* **2** 1641.

$C_7H_{12}O_2Br_2$ β-Methyl-γ,δ-dibrom-hexansäure, Bild., Eig., Anal. *H. v. Pechmann* **3** 3340.

$C_7H_{13}ON$ *N*-*i*-Propyl-pyrrolidon, Bild. aus *N*-*i*-Propyl-succinimid, Eig., Anal. *J. Tafel, M. Stern* **2** 2233.

$C_7H_{13}O_2J$ ζ-Jod-önanthsäure (Jod-7-heptansäure-1), Bild., Eig., Anal. *A. Baeyer, V. Villiger* **1** 863.

$C_7H_{13}O_4N_3$ α-Propionylsemicarbazino-propionsäure. — Aethylester, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Aethyl-5 oxy-3-triazol-propionsäure-1 *J. R. Bailey, S. F. Acree* **2** 1534.

$C_7H_{13}O_5N_3$ α-Carboxäthylsemicarbazino-propionsäure. — Aethylester, Bild., Eig., Anal. *J. R. Bailey, S. F. Acree* **2** 1537.

$C_7H_{14}ON_2$ Nitroso-α-äthylpiperidin. Bild., Eig. *A. Lipp* **3** 3516.

$C_7H_{14}O_2N_4$ Trimethylenäthylendiamin-harnstoff, Bild., Eig., Anal. *W. Esch, W. Marckwald* **1** 761.

$C_7H_{15}ON$ Base $C_7H_{15}ON$ (aus α-Methylen-*N*-dimethyl-pyrrolidiniumhydroxyd), Bild., Eig., Anal. von Salzen *R. Willstätter* **1** 368, 378.

α-Methylen-*N*-dimethyl-pyrrolidiniumhydroxyd, Bild., Eig., Anal. von Salzen, Unterscheid. von Ladenburg's Dimethylpiperidein u. Ueberf. in letzt., Umwandl. in Salze einer isom. Base *R. Willstätter* **1** 366, 373.

$C_7H_{15}O_2N$ Nitro-*i*-heptan, Darst. aus Trimethyl-propyl-methan, Eig., Ueberf. in Aethyl-butyl-pinacolin, Reduct. *W. Markownikoff* 2 1906.

$C_7H_{15}O_2Cl$ *β*-Chlor-propionacetal, Darst., Eig., Ueberf. in *β*-Oxy-propionacetal *A. Wohl, W. Emmerich* 2 2761.

$C_7H_{15}O_2N$ *N*-Methyl-pyrrolidin-*α*-carbonsäure-*N*-Methylhydroxyd. — Jodid, Bild. d. Na-Salzes aus d. Jodmethylat d. *N*-Methylpyrrolidin-*α*,*α*-dicarbonsäurediäthylesters *R. Willstätter* 1 1166.

$C_7H_{15}O_2Cl$ *β*-Oxy-*α*-chlor-propionaldehyddiäthylacetal, Verseif. *A. Wohl, C. Neuberg* 3 3102.

$C_7H_{15}NBr_2$ Dimethylamino-1-dibrom-4.5-pentan (sog. Dimethylpiperidin-dibromid), Bild., Umlager. in *N*-Dimethylamino-*α*-brommethyl-pyrrolidiniumbromid *R. Willstätter* 1 366, 371.

$C_7H_{15}NJ_2$ sog. Dimethylpiperidinjodid (nach Ladenburg: Dimethylamino-1-dijod-4.5-pentan), Erkenn. als *N*-Dimethyl-*α*-jodmethyl-pyrrolidiniumjodid *R. Willstätter* 1 366.

$C_7H_{16}O_2S$ Methylthio-acetal, Einw. von Jodmethyl *D. Strömholm* 1 838.

$C_7H_{16}O_2S$ Aethyl-*i*-propyl-thetinhydroxyd. — Bromid, Bild., Eig., Anal. *D. Strömholm* 1 838.

$C_7H_{16}O_4S_2$ Sulfonal, Bild. aus Propan-Tetraäthyltetrasulfon-1.1.3.3 *A. Kötz* 1 1126.

$C_7H_{17}ON$ *N*-Dimethyl-piperidiniumhydroxyd. — Bromid, Bild., Eig., Anal. — Chlorid, Eig., Anal. d. Pt-Salzes *J. v. Braun* 2 2735.

N,*N*,*α*-Trimethyl-pyrrolidiniumhydroxyd, Bild., Eig., Anal. von Salzen, Ueberf. d. Chlorids in *N*,*α*-Dimethyl-pyrrolidin *R. Willstätter* 1 368, 374.

$C_7H_{18}OS$ Methyl-äthyl-*i*-butyl-sulfiniumhydroxyd. — Chlorid, Bild., Eig., Anal. d. Pt-Doppelsalzes *D. Strömholm* 1 831.

Methyl-äthyl-*n*-butyl-sulfiniumhydroxyd. — Chlorid, Bild., Eig., Anal. d. Pt-Doppelsalzes *D. Strömholm* 1 831.

Methyl-äthyl-*sec.*-butyl-sulfiniumhydroxyd. — Chlorid, Bild., Eig., Anal. d. Pt-Doppelsalzes *D. Strömholm* 1 831.

Methyl-di-*i*-propyl-sulfiniumhydroxyd. — Chlorid, Bild., Eig., Anal., krystallograph. Untersuch. d. Pt-Doppelsalzes *D. Strömholm* 1 834.

Methyl-di-*n*-propyl-sulfiniumhydroxyd. — Chlorid, Bild., Eig., Anal. d. Pt-Doppelsalzes *D. Strömholm* 1 834.

7 IV

$C_7H_5ONBr_2$ Dibrom-3.5-formanilid, Bild., Eig., Anal. *F. D. Chattaway, K. J. Orton* 2 2397.

$C_7H_4ON_2Br_3$ Tribrom-2.4.6-toluol-3-diazoniumhydroxyd-1.—Chlorid, Umlager. in Chlor-dibrom-toluoldiazoniumbromid, Bild., Eig., Anal. d. sauren Chlorhydrats *A. Hantzsch, J. S. Smythe* 1 516.

C_7H_5OBrS *p*-Brom-thiobenzoësäure. — Amid, Bild., Eig., Anal., Thiazoline aus — *F. Saulmann* 2 2636.

$C_7H_5O_2NCl_2$ Amino-2-dichlor-3.6-benzoësäure (Dichlor-3.6-anthranilsäure), Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Dichlor-2.5-Anilin u. -Benzoësäure *C. Graebe, S. Gourevitz* 2 3025.

$C_7H_5O_4N_2Cl$ Chlor-3-dinitro-4.6-toluol, Bild., Eig., Anal., Reduct., Condensat. mit α-Naphtylamin u. *p*-Aminophenol *F. Reverdin, P. Crépieux* 2 2506.

$C_7H_5O_5NS$ Nitro-salicyl-sulfosäure, Darst., Eig., Anal. d. Ba-Salzes *R. Hirsch* 3 3240.

C_7H_6ONCl *o*-Chlor-formanilid, Bild., Eig., Anal. *F. D. Chattaway, K. J. Orton* 2 2396.

C_7H_6ONBr *o*-Brom-formanilid, Bild., Eig., Anal. *F. D. Chattaway, K. J. Orton* 2 2397.

$C_7H_6ON_2Br_2$ Dibrom-2.4-toluol-6-diazoniumhydroxyd-1.—Chlorid, Umlager. in Chlor-brom-2.4-toluoldiazoniumbromid *A. Hantzsch, J. S. Smythe* 1 512.

Dibrom-2.6-toluol-4-diazoniumhydroxyd-1.—Chlorid, Umlager. in Chlor-brom-toluoldiazoniumbromid *A. Hantzsch, J. S. Smythe* 1 512.

$C_7H_6ON_4Cl_2$ Aethyl-9-oxy-8-dichlor-2.6-purin, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Aethyl-9-oxy-8-jod-?-purin *E. F. Armstrong* 2 2312.

$C_7H_6O_3N_2Cl$ Chlor-3-nitro-4-toluol, Bild., Eig., Reduct. *F. Reverdin, P. Crépieux* 2 2505.

Chlor-3-nitro-6-toluol, Bild., Eig., Reduct. *F. Reverdin, P. Crépieux* 2 2506.

o-Nitro-benzylchlorid, Einw. auf Hydrazin u. Semicarbazid *M. Busch, B. Weiss* 2 2705.

p-Nitro-benzylchlorid, Einw. auf Acetoxim- u. Benzaldoxim-Natrium *G. Schröter, M. Peschkes* 2 1981; auf Hydrazin *M. Busch, B. Weiss* 2 2710.

$C_7H_7ON_4J$ Aethyl-9-oxy-8-jod-?-purin, Bild., Eig. Anal., Ueberf. in Aethyl-9-oxy-8-purin *E. F. Armstrong* 2 2313.

$C_7H_7O_2NS$ α-Pyridyl-thioglykolsäure, Bild., Eig., Anal., Chlorhydrat *W. Marckwald, W. Klemm, H. Trabert* 2 1559.

$C_7H_7O_3N_2Cl$ Chlor-3-nitro-4(6)-amino-6(4)-toluol, Bild., Eig., Anal., Acetylverb. *F. Reverdin, P. Crépieux* 2 2507.

C_7H_8ONCl *p*-Chlorbenzyl-hydroxylamin, Bild., Eig., Anal., Chlorhydrat, Harnstoff. Einw. auf salzsauren Formiminoäther *G. Schröter, M. Peschkes* 2 1983.

C_7H_8ONBr *p*-Brombenzyl-hydroxylamin, Bild, Eig., Anal., Chlorhydrat, Harnstoff, Einw. auf salzsauren Formiminoäther *G. Schröter, M. Peschkes* 2 1983.

$C_7H_9O_3NS$ α,α'-Lutidin-γ-sulfosäure, Bild., Eig., Anal., Salze *W. Marckwald, W. Klemm, H. Trabert* 2 1566.
o-Toluidin-sulfosäure. — Acetylverb., Bild., Eig. *A. Junghahn* 1 1366.

$C_7H_{11}O_5N_3S$ Glucuron-thiosemicarbazon, Bild., Eig., Anal. *C. Neuberg* 3 3318.

$C_7H_{16}ONBr$ *N*-Dimethyl-α-brommethyl-pyrrolidiniumhydroxyd. — Bromid (sog. Dimethylpiperidindibromid), Darst., Eig., Anal., Constitut. — Chlorid, Bild., Eig., Anal. — Jodid, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in *N*-Dimetl.yl-α-methylen-pyrrolidiniumsalze *R. Willstätter* 1 366, 371.

$C_7H_{16}ONJ$ *N*-Dimethyl-α-jodmethyl-pyrrolidiniumhydroxyd. — Jodid (sog. Dimethylpiperidindijodid), Constitut., Darst., Eig., Anal. *R. Willstätter* 1 366, 371.

$C_7H_{16}N_7S_3Cr$ Dirhodanato-diäthylendiamin-chromirhodanid, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in d. Sulfat *P. Pfeiffer* 2 2690.

7 V

$C_7H_5ON_2ClBr_2$ Chlor-dibrom-2.4.6-toluol-3-diazoniumhydroxyd-1. — Bromid, Bild. aus Tribrom-2.4.6-toluol-3-diazoniumhydroxyd-1 *A. Hantzsch, J. S. Smythe* 1 516.

$C_7H_6ON_2ClBr$ Chlor-brom-2.4-toluol-6-diazoniumhydroxyd-1. — Bromid, Bild. aus Dibrom-2.4-toluoldiazoniumchlorid *A. Hantzsch, J. S. Smythe* 1 512.
Chlor-brom-2.6-toluol-4-diazoniumhydroxyd-1. — Bromid, Bild. aus Dibrom-2.6-toluoldiazoniumchlorid *A. Hantzsch, J. S. Smythe* 1 512.

C_8-Gruppe.

C_8H_{10} Aethyl-benzol, Sdp., Schmp. *A. Ladenburg, C. Krügel* 1 638; Bild. aus Cumaronharz *G. Krämer, A. Spilker* 2 2259.
Dimethyl-fulven, Bild., Eig., Anal. *J. Thiele* 1 671.
m-Xylol, Einw. von Bromcyan u. $AlCl_3$ *R. Schall, W. Nörr* 1 1056; Jodir. *A. Edinger, P. Goldberg* 3 2878; Bromir. mittels Bromschwefel *dies.* 3 2885.
o-Xylol, Einw. von Bromcyan u. $AlCl_3$ *R. Scholl, W. Nörr* 1 1055; Jodir. *A. Edinger, P. Goldberg* 3 2880; Bromir. mittels Bromschwefel *dies.* 3 2884.
p-Xylol, Jodir. *A. Edinger, P. Goldberg* 3 2881; Bromir. mittels Bromschwefel *dies.* 3 2885.

C_8H_{14} Laurolen, Bild. aus Aminolauronolsäure, Eig., Anal. *F. Tiemann, M. Kerschbaum, H. Tigges* 3 2948.

C_8H_{16} Octonaphten, Bild. bei d. Druckdestillat. von Bakunin *G. Krämer, A. Spilker* 2 2269.

8 II

$C_8H_4O_3$ Phtalsäureanhydrid, Bild. aus α,γ-Diketohydrindennitrosit *J. Schmidt* 1 547.

C_8H_6O Cumaron, Polymerisat., Darst. aus Schwerbenzol, bezw.

Paracumaron *G. Krämer, A. Spilker* 2 2257; Beziffer. *H. Simonis, G. Wenzel* 2 2327; Vork. von Homologen d. — im Theer *R. Störmer, J. Boes* 3 3013.

Paracumaron, Bild., Eig., Anal., Mol.-Gew., Destillat. *G. Krämer, A. Spilker* 2 2257; Zers. d. —, Entsteh. aus Phenol u. Acetylen vgl. auch: *R. Störmer, J. Boes* 3 3013.

$C_8H_6O_2$ Cumaranon (Ketocumaran), Synthesen d. — u. seiner Homologen aus Phenoxyessigsäuren, Beziffer., Darst. aus Phenoxy-essigsäure, Eig., Anal., Semicarbazon, Oxim, Oxybenzalverbb., Einw. von PCl_5 *R. Störmer, F. Bartsch* 3 3175.

Phtalid, Einw. von Hydrazinhydrat *J. Wedel* 1 768; Verh. beim Schmelzen *B. Pawlewski* 3 3729.

$C_8H_6O_3$ *p*-Aldehydo-benzoësäure. — Amid, Bild. aus *p*-Cyanbenzaldehyd, Eig. *N. Moses* 2 2625.

Piperonal, Condensat. mit Chinacetophenon-monoäthyläther *St. v. Kostanecki, Th. Schmidt* 1 328; Ueberf. d. Oxims in Piperonylsäurenitril *H. Rupe, K. v. Majewski* 3 3403; Condensat. mit β-Naphtol *M. Rogow* 3 3586.

$C_8H_6O_4$ Phtalsäure, Bild. aus d. Oxydationsprodd. d. Toluols *M. Weiler* 1 469; Esterbild. in d. —-Gruppe *C. Graebe* 2 2026.

Piperonylsäure. — Amid, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in *p*-Aminobrenzcatechinmethylenäther *H. Rupe, K. v. Majewski* 3 3403.

Terephtalsäure, Bild. aus d. Oxydationsprodd. d. Toluols *M. Weiler* 1 468.

$C_8H_6O_5$ Furfural-malonsäure. — Diäthylester, Einw. von Cyankalium *S. S. Sandelin* 1 487; Bild., Reduct. *ders* 1 490.

Oxy-4-phtalsäure, Bild. aus Methoxy-5-hydrinden u. Hydrinden-sulfosäure-5 *J. Moschner* 1 741, 744.

C_8H_7N Benzylcyanid, Nitrir. *R. Pschorr, O. Wolfes, W. Buckow* 1 170; Condensat. mit Fumarsäureester *M. Hense* 1 966; Einw. auf Zimmtsäureester *E. Erlenmeyer jun.* 2 2006; Einw. d. Na-Salzes auf Dichlor-2,3-naphtochinon-1,4 *F. Michel* 2 2403; Bild. bei d. Einw. von Phenylhydrazin auf Phenylcyanbrenztraubensäureester *E. Erlenmeyer jun.* 2 2593.

Indol, Bild. in d. Jasminblüthen, Eig. *A. Hesse* 2 1590; *H. Walbaum* 2 1904.

m-Tolunitril, Reduct. zu *m*-Xylylamin *F. Sommer* 1 1074.

C_8H_8O Acetophenon, Condensat.: mit Aethylsalicylsäureäthylester *St. v. Kostanecki, J. Tambor* 1 332; mit *cyclo*-Pentadiën *J. Thiele* 1 672; Umwandl. in Acetophenonpinakon dch. Alkohol im Sonnenlicht *G. Ciamician, P. Silber* 3 2912; Einw. von Aethylmercaptan *Th. Posner* 3 3166.

Phenyl-acetaldehyd, Ueberf. in β-Phenyl-äthylalkohol *H. v. Soden, W. Rojahn* 2 1723.

m-Toluylaldehyd, Bild. aus *m*-Xylylalkohol, Eig., Semicarbazon *F. Sommer* 1 1078.

$C_8H_8O_2$ Dimethyl-2,5-chinon (*p*-Xylochinon), Bild. aus Dimethyl-2,5-chinol *E. Bamberger, F. Brady* 3 3653.

cyclo-Heptatriën-*a*-carbonsäure (*a*-*i*-Phenylessigsäure), Ueberf. in Δ^1-*cyclo*-Heptencarbonsäure *W. Braren, E. Buchner* 1 685; elektr. Leitfähigk. *W. A. Roth* 2 2033.

cyclo-Heptatriën-*β*-carbonsäure (*β*-*i*-Phenylessigsäure, Reduct. zu Δ^2-, bezw. Δ^1-*cyclo*-Heptencarbonsäure *W. Braren, E. Buchner* 1 687; elektr. Leitfähigk. *W. A. Roth* 2 2034.

m-Methoxy-benzaldehyd, Darst., Nitrir. *R. Pschorr, B. Jäckel* 2 1826.

p-Methoxy-benzaldehyd (Anisaldehyd), Einw. von *β*-Naphtol *M. Rogow* 3 3537.

m-Oxy-acetophenon, Bild., Eig., Anal., Methyläther *H. Rupe, K. v. Majewski* 3 3407.

Phenyl-essigsäure, Bild. aus *β*-Phenyläthylalkohol, Eig., Anal. *H. v. Soden, W. Rojahn* 2 1722. — Phenylhydrazid, Einw. von Harnstoffchlorid u. Phosgen *H. Rupe, H. Labhardt* 1 244.

ps-Phenylessigsäure, IV. Mittheil. üb. — (Ueberf. d. *a*-*i*-Phenylessigsäure in Δ^1-*cyclo*-Heptencarbonsäure, Reduct. d. *β*-*i*-Phenylessigsäure, Schmp. d. —) *W. Braren, E. Buchner* 1 685: Bezeichn. als Norcaradiën-carbonsäure-1 *dies.* 3 3454.

p-Toluylsäure, Bild. aus *p*-Kyatolin *R. Scholl, W. Nörr* 1 1055.

$C_8H_8O_3$ Mandelsäure, Racem. Natur d. *inact.* — *J. Schlossberg* 1 1086.

o-Methoxy-benzoësäure (Methylsalicylsäure), Condensat. mit Aceton *M. Bloch, St. v. Kostanecki* 2 1998.

p-Methoxy-benzoësäure (Anissäure), Verh. beim Schmelzen *B. Pawlewski* 3 3729. — Aethylester, Condensat. mit Phloracetophenontrimethyläther *J. Cwajkowski, St. v. Kostanecki, J. Tambor* 2 1991.

p-Oxy-*m*-methoxy-benzaldehyd (Vanillin), Condensat. mit *β*-Naphtol *M. Rogow* 3 3536; Verh. beim Schmelzen *B. Pawlewski* 3 3729.

Phenoxy-essigsäure, Darst. von Cumaranon aus — *R. Störmer, F. Bartsch* 3 3177.

$C_8H_8O_4$ Dihydroterephtalsäure. — Monoäthyl- u. Monomethyl-Ester, Bild. aus d. Hydrirungsprodd. d. Succinylobernsteinsäureesters, Eig., Anal. *R. Stollé* 1 391.

Gallacetophenon, Condensat. mit Benzaldehyd *J. Blumstein, St. v. Kostanecki* 2 1482.

$C_8H_8O_5$ Furfuryl-malonsäure. — Diäthylester, Bild., Eig., Anal., Einw. von Chloressigsäureester *S. S. Sandelin* 1 490.

Furyl-bernsteinsäure, Bild. aus *β*-Furyl-*β*-cyan-propionsäure, Eig., Anal. von Salzen, d. Amids, Diamids u. Dihydrazids *S. S. Sandelin* 1 488.

$C_8H_8O_6$ Methyl-4-diketo-1.2-pentamethylen-dicarbonsäure-3.5. — Diäthylester, Bild., Eig., Anal. *W. Dieckmann, A. Groeneveld* 1 603.

Succinylobernsteinsäure, Hydrirungsprodd. d. Diäthyl- u. Dimethyl-Esters *R. Stollé* 1 890. — Diäthylester, Einw. von N_2O_3 *W. Dieckmann* 1 582 Anm.

$C_8H_8O_7$ β-Methyl-ketotetramethylen-α,β,γ-tricarbonsäure. — Triäthylester, Bild., Eig., Anal., Verseif. *A. Michael* 3 3757.

$C_8H_8N_2$ *p*-Amino-benzylcyanid, Darst., Eig., Ueberf. in *p*-Oxybenzylcyanid *R. Pschorr, O. Wolfes, W. Buckow* 1 171.

Methyl-phenyl-cyanamid, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in *asymm.*-Aethyl-*i*-methyl-phenyl-harnstoff *J. Stieglitz, R. H. Mc Kee* 808; Bild.: aus Phenylcyanamid *W. Traube, E. v. Wedelstädt* 1 1884; bei d. Einw. von Bromcyan auf Dimethylanilin *J. v. Braun* 2 1448; bei d. Einw. von Bromcyan auf Dimethyl- u. Monomethyl-Anilin, Eig., Anal. *R. Scholl, W. Nörr* 2 1552.

$C_8H_8Br_2$ *o*-Xylylendibromid, Einw. von Triäthylphosphin *A. Partheil, A. Gronover* 1 606.

C_8H_9N Anhydroformaldehyd-*p*-toluidin, Einw. von β-Naphtol *F. Ullmann, E. Naef* 1 909.

Dihydro-*i*-indol (*o*-Xylylenimin), Derivv. d. —, Nitrir., Benzoylverb., Reduct. d. Nitrosoverb., Phenyl- u. Allyl-Thioharnstoff, Umlager. d. Letzt., Ueberf. in Dimethyl-dihydro-*i*-indyliumjodid; *N*-Methyl-, *N*-γ-Methoxypropyl-, *N*-γ-Phenoxypropyl-, *N*-γ-Brompropyl-, *N*-*o*- u. -*p*-Nitrobenzyl-, *N*-*o*-Aminobenzyl-Verb. *K. Fränkel* 3 2808.

C_8H_9Br Brom-2-xylol-1.4, Darst. mittels Bromschwefel, Eig., Anal. *A. Edinger, P. Goldberg* 3 2885.

Brom-4-xylol-1.2, Darst. mittels Bromschwefel, Eig., Anal. *A. Edinger, P. Goldberg* 3 2884.

Brom-4-xylol-1.3, Darst. mittels Bromschwefel, Eig., Anal. *A. Edinger, P. Goldberg* 3 2885.

Brom-5-xylol-1.3, Bild. aus Dimethyl-1.3-amino-4-brom-5-benzol, Eig., Ueberf. in Mesitylensäure *E. Fischer, A. Windaus* 2 1973.

C_8H_9J Jod-2-xylol-1.4, Bild., Eig., Anal. *A. Edinger, P. Goldberg* 3 2881.

Jod-4-xylol-1.2, Bild., Eig., Oxydat. *A. Edinger, P. Goldberg* 3 2880.

Jod-4-xylol-1.3, Darst., Eig., Ueberf. in *asymm.*-*m*-Xylyljodidchlorid *C. Willgerodt, C. A. Howells* 1 842; Darst., Eig., Anal, Oxydat. *A. Edinger, P. Goldberg* 3 2878.

$C_8H_{10}O$ Dimethyl-2.4-phenol (*asymm.*-*m*-Xylenol), Bild. aus Dimethyl-4.6-cumaron, Anal d. Phenylcyanats *R. Störmer, J. Boes* 3 3020; Bild. aus Dimethyl-2.4-chinol, Eig., Anal. *E. Bamberger, F. Brady* 3 3654; vgl. *E. Bamberger* 3 3600.

— Na-Salz, Verkett. mit α-Bromfettsäureestern *C. A. Bischoff* 1 1264.

Dimethyl-2.5-phenol (*p*-Xylenol). — Na-Salz, Verkett. mit α-Bromfettsäureestern *C. A. Bischoff* 1 1266.

Dimethyl-3.4-phenol (*o*-Xylenol). — Na-Salz, Verkett. mit α-Bromfettsäureestern *C. A. Bischoff* 1 1261.

Phenetol, Bild. aus Benzoldiazoniumsalzen *A. Hantzsch* 2 2538.

β-Phenyl-äthylalkohol, Isolir. aus deutsch. Rosenöl, Eig., Anal., Oxydat., Bild. aus seinem Phenylessigsäureester, Darst. aus Phenyl-acetaldehyd *H. v. Soden, W. Rojahn* 2 1720; Bild. in Rosenblättern *H. Walbaum* 2 1904; Vork. in d. Rosenblüthen, Oxydat., Phenylurethan, Bild. aus Phenylacetaldehyd *ders.* 2 2299; Isolir. aus deutsch. Rosenöl *H. Walbaum, K. Stephan* 2 2305; Vork. im deutsch. u. bulgar. Rosenöl, in d. Rosenpomade von Tombarel frères u. »Rose pure« von Pillet *H. v. Soden, W. Rojahn* 3 3063.

m-Xylylalkohol, Bild. aus *m*-Xylylamin, Eig., Oxydat. zum Aldehyd *F. Sommer* 1 1078.

$C_8H_{10}O_2$ Dimethyl-2.4-chinol, Bild., Eig., Anal., Hydrat, Umlager., Reduct. zu 2.4-Xylenol, Benzoylverb., Anhydrid d. *p*-Nitrophenylhydrazons u. Semicarbazons *E. Bamberger, F. Brady* 3 3647; vgl. *E. Bamberger* 3 3600.

Dimethyl-2.5-hydrochinon (*p*-Xylo-hydrochinon), Bild. aus Dimethyl-2.4-phenylhydroxylamin, Eig. *E. Bamberger, F. Brady* 3 3644, 3652; vgl. *E. Bamberger* 3 3616.

Dimethyl-4.6-resorcin (*m*-Xylorcin), Bild. aus Dimethyl-2.4-chinol, Eig., Anal. *E. Bamberger, F. Brady* 3 3652; vgl. *E. Bamberger* 3 3600.

Hydrochinon-monoäthyläther, Verh. d. Dämpfe gg. Tesla-Ströme *H. Kauffmann* 2 1729.

o-Methoxy-benzylalkohol (Saligenin-methyläther), Darst., Eig., Anal., Ueberf. in *o*-Methoxybenzylchlorid *R. Pschorr, O. Wolfes, W. Buckow* 1 165.

$C_8H_{10}O_3$ Dicrotonsäure-anhydrid, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Dicrotonäthylestersäure u. α-Aethyliden-β-methyl-glutaranilsäure *H. v. Pechmann* 3 3333.

$C_8H_{10}O_5$ *O*-Acetyl-diacetessigsäure. — Aethylester, Bild., Eig., Anal. *L. Claisen, E. Haase* 1 1245.

α-Dimethyl-tricarballylsäureanhydrid, Bild. aus α-Campholytsäure, Eig., Anal. *F. Tiemann, M. Kerschbaum, H. Tigges* 3 2941.

$C_8H_{10}O_6$ α,β-Diaceto-bernsteinsäure. — Diäthylester, Ueberf. in Acetonylaceton *L. Knorr* 1 1219: Condensat. mit d. beid. isom. Acetyl-*m*-toluylendiaminen u. mit *p*-Phenylendiamin *C. Bülow* 2 2366; Kuppel. mit *p*-Toluol- u. β-Naphtalin-Diazoniumchlorid, Pyrazolderivv. aus diesen Verbb.

C. Bülow, A. Schlesinger 3 3362; Einw. von Ammoniak *L. Knorr, P. Rabe* 3 3801.

Hämatinsäure, Dreibasische, Bild., Eig., Anal. d. Trimethylesters, Reduct., Abspalt. von CO_2 u. H_2O, Erkenn. d. zweibasischen Hämatinsäure als Imid d. — —, Bild. aus Letzt. *W. Küster* 3 3021.

γ-Oxal-α,α-dimethylacetessigsäure, Bild., Eig., Anal., Dimethylester, Salze, Einw. von Ammoniak u. Anilin, Oxim, Ueberf. in *i*-Butyryl-brenztraubensäure, Bromir. *M. Conrad* 3 3432, 3436.

Dioxy-2.5-tetrahydroterephtalsäure (Dihydrosuccinylobernsteinsäure), Bild., Eig., Anal. d. Diäthyl- u. Dimethyl-Esters *R. Stollé* 1 390.

$C_8H_{10}O_8$ Butan-α,β,γ,γ-tetracarbonsäure. — Tetraäthylester, Bild. aus Methylmalonsäure- u. Fumarsäure-Ester, Eig., Anal., Verseif., Einw. von Na, Methylir. *A. Michael* 3 3731, 3761.

β-Methyl-propan-α,β,γ,γ-tetracarbonsäure, — Tetraäthylester, Bild., Eig., Verseif., Einw. von Na, Methylir. *A. Michael* 3 3759.

$C_8H_{10}N_2$ *N*-Amino-dihydro-*i*-indol (*o*-Xylylenhydrazin), Bild., Eig., Anal. von Salzen, Benzal- u. *o*-Oxybenzal-Verb. *K. Fränkel* 3 2812.

Amino-4-dihydro-*i*-indol, Bild., Eig., Anal. d. Pikrats *K. Fränkel* 3 2811.

Anhydroformaldehyd-*m*-toluylendiamin, Bild., Eig., Anal., Condensat. mit β-Naphtol *F. Ullmann, E. Naef* 1 914.

$C_8H_{10}N_4$ 3(5)-Dipyrazyl-äthan, Bild., Eig., Anal. *Th. Gray* 1 1222.

$C_8H_{10}S_2$ *m*-Xylylensulfhydrat, Bild., Eig., Anal., Einw. von Methylenjodid *A. Köts* 1 729.

o-Xylylensulfhydrat, Bild., Eig., Anal., Einw. von Methylenjodid *A. Köts* 1 729.

p-Xylylensulfhydrat, Bild., Eig., Anal., Einw. von Methylenjodid *A. Köts* 1 729.

$C_8H_{11}N$ Aethylanilin, Einw. von Pikrylchlorid *E. Wedekind* 1 431; Bild.: aus Nitrosobenzol u. Zinkäthyl *A. Lachman* 1 1023; aus Aethyl-phenyl-cyanamid *J. v. Braun* 2 1449.

Dimethylanilin, Condensat. mit Nitrosodimethylanilin *D. Hardin* 1 1217; Einw.: von Bromcyan *J. v. Braun* 2 1448; *R. Scholl, W. Nörr* 2 1550; von unterchlorig. Säure *R. Willstätter, F. Iglauer* 2 1638; Verh. d. Dämpfe gg. Tesla-Ströme *H. Kauffmann* 2 1730.

Dimethyl-2.4-anilin (*asymm. m*-Xylidin), Verh. bei d. Methylir. *E. Fischer, A. Windaus* 1 349; Verh. d. Dämpfe gg. Tesla-Ströme *H. Kauffmann* 2 1730; Bromir. in conc. Salzsäure *E. Fischer, A. Windaus* 2 1971; Bild. aus Dimethyl-2.4-hydroxylamin, Anal. d. Acetylverb. *E. Bamberger, F. Brady* 3 3645, 3649. — Acetylverb., Sulfurir.

A. Junghahn 1 1865; Einw. von Chloracetylchlorid u. α-Brompropionylbromid + $AlCl_3$ *F. Kunckell* 2 2651.

Dimethyl-2.5-anilin (*p*-Xylidin), Verh. beim Methylir. *E. Fischer, A. Windaus* 1 350; Bromir. *dies.* 2 1974; Einw. unterchlorig. Säure *W. Meigen, W. Normann* 2 2718. — Acetylverb., Sulfurir. *A. Junghahn* 1 1864.

Dimethyl-2.6-anilin (*v-m*-Xylidin), Methylir. *E. Fischer, A. Windaus* 1 351; Bromir. *dies.* 2 1974.

Dimethyl-3.4-anilin (*asymm.-o*-Xylidin), Verh. beim Methyliren *E. Fischer, A. Windaus* 1 348, 350.

Dimethyl-3.5-anilin (*symm.-m*-Xylidin), Verh. beim Methyliren *E. Fischer, A. Windaus* 1 348.

m-Xylylamin (*m*-Tolubenzylamin; *m*-Tolyl-carbinamin), Bildd., Eig., Anal. von Salzen, Ueberf. in *m*-Xylylalkohol; Harnstoff *F. Sommer* 1 1074.

$C_8H_{11}N_3$ Methyl-phenyl-*cyclo*-methylentriazan, Bild., Eig., Anal. d. Oxalats *H. Voswinckel* 3 2796.

$C_8H_{12}O$ Laurenon, Bild., Eig., Anal., Oxim, Oxaminoxim, Constitut. *F. Tiemann, M. Kerschbaum, H. Tigges* 3 2950.

$C_8H_{12}O_2$ Δ^1-(*cyclo*-Heptencarbonsäure (Suberencarbonsäure), Bild. aus α- u. β-*i*-Phenylessigsäure, sowie aus Δ^2-*cyclo*-Heptencarbonsäure *W. Braren, E. Buchner* 1 684; elektr. Leitfähigk. *W. A. Roth* 2 2034. — Amid, Schmp. *E. Buchner* 1 689.

Δ^2-*cyclo*-Heptencarbonsäure (*l*-α-Δ^2-Aethyl-4-*cyclo*-pentencarbonsäure-1 von Einhorn u. Willstätter), Bild. aus β-*i*-Phenylessigsäure, Eig., Anal. d. Ca-Salzes u. Amids, Umlager. in Δ^1-*cyclo*-Heptencarbonsäure *W. Braren, E. Buchner* 1 685; elektr. Leitfähigk. *W. A. Roth* 2 2035.

Methyl-3-heptadiën-2.6-säure-1, Bild., Eig., Anal., Ag-Salz, Tetrabromid *J. v. Braun, F. Stechele* 2 1476.

$C_8H_{12}O_3$ α-Aethyl-β-methyl-ketotetramethylen-β-carbonsäure, Bildd., Eig., Anal., Ag-Salz, Semicarbazon *A. Michael* 3 3753, 3761.

Allo-α-Aethyl-β-methyl-ketotetramethylen-β-carbonsäure, Bild., Eig., Anal., Semicarbazon *A. Michael* 3 3754.

Dimethyl-2.4-chinol-hydrat, Bild., Eig., Anal. *E. Bamberger, F. Brady* 3 3650.

α-Methyl-β-ketohexamethylen-carbonsäure. — Aethylester, Bild., Eig., Anal., Verh. gg. Na-Aethylat *W. Dieckmann* 2 2683.

$C_8H_{12}O_4$ Dicrotonsäure (β-Methyl-α-äthyliden-glutarsäure), Bild. aus Crotonsäureester u. β-Methyl-α-bromäthylglutarsäure, Eig., Anal., Constitut., elektr. Leitfähigk., Salze, Oxydat., Verh. gg. Brom u. HBr, Ester, Monoanilid *H. v. Pechmann* 3 3323, 3340; Bild. aus Crotonsäureester, Eig., Anal., Diäthylester, Salze *A. Michael* 3 3766.

Norpinsäure, Bild. aus d. Ketonsäure $C_9H_{14}O_3$ (aus Verbenon), Eig., Anal., Anilsäure *M. Kerschbaum* **1** 891.

$C_8H_{12}O_5$ Säure $C_8H_{12}O_5$ (aus Piluvinsäure), Bild., Eig., Anal. von Salzen, Diäthylester u. Ident. dess. mit d. Monoäthylester d. Säure $C_7H_{10}O_4$ von Jowett *A. Pinner, E. Kohlhammer* **2** 2359.

$C_8H_{12}O_6$ Aethyl-tricarballylsäure, Ident. d. Hämotricarbonsäure mit — *W. Küster* **3** 3022; Bild. aus Pentan-$\alpha,\beta,\gamma,\gamma$-tetracarbonsäureester, Eig., Anal. *A. Michael* **3** 3745.

α,β-Dimethyl-propan-α,γ,γ-tricarbonsäure. — Triäthylester, Bild., Eig., Anal., Verh. gg. Na *A. Michael* **3** 3749.

Hämotricarbonsäure, Ident. mit Aethyl-tricarballylsäure *W. Küster* **3** 3022.

Dioxy-2.5-hexahydro-terephtalsäure (Tetrahydrosuccinylobernsteinsäure), Bild., Eig., Anal. d. Dimethyl- u. Diäthyl-Esters *R. Stollé* **1** 390.

α'-Methyl-butan-α,β,γ-tricarbonsäure, Bild., Eig., Anal. *A. Michael* **3** 3764.

β-Methyl-butan-α,β,γ-tricarbonsäure, Bild., Eig., Anal., *A. Michael* **3** 3764.

β-Methyl-butan-α,γ,γ-tricarbonsäure. — Triäthylester, Bild., Eig., Anal., Einw. von Na, Methylir. *A. Michael* **3** 3747.

Pentan-α,β,γ-tricarbonsäure. — Triäthylester, Bild., Eig., Anal. *A. Michael* **3** 3745.

$C_8H_{13}N$ Tropidin, Einw.: von unterchlorig. Säure *R. Willstätter, F. Iglauer* **2** 1639; von Bromcyan *J. v. Braun* **2** 2736.

$C_8H_{13}N_3$ Diamino-2.4-dimethylanilin. — Diacetylverb., Darst. aus Dinitro-2.4-dimethylanilin *J. Pinnow* **1** 418.

$C_8H_{14}O$ Methyl-heptenon, Bild. aus Citralb *F. Tiemann, M. Kerschbaum* **1** 882.

Methyl-2-hepten-4-on-6 (α-*i*-Methylheptenon von Barbier u. Bouveault), Constitut., Darst., Eig., Anal., Reinig. dch. d. Bisulfitverb., Semicarbazon, Oxydat., Condensat. mit Bromessigsäureester + Zink *F. Tiemann, H. Tigges* **1** 560.

Methyl-2-hepten-3-on-6 (β-*i*-Methylheptenon von Tiemann u. Krüger), Constitut. *F. Tiemann, H. Tigges* **1** 560.

Trimethyl-2.3.3-*cyclo*-pentanon, Bild. aus α,β,β-Trimethyladipinsäure, Eig., Anal. d. Oxims, Ident. mit d. Keton aus hydroxy-*cis*-campholyt. Säure *W. A. Noyes* **1** 55.

$C_8H_{14}O_2$ Methyl-2-heptandion-3.6 (Dimethyl-acetonylaceton), Condensat. mit Aethylmercaptan *Th. Posner* **3** 2992.

ε-Methyl-γ-hexen-α-carbonsäure (γ,δ-*i*-Octensäure)

Bild. aus α-Tanacetogendicarbonsäure, Eig., Anal., Constitut., Abbau *E. Fromm, W. Lischke* 1 1194, 1203.

Octandion-2.7, Bild. dch. Elektrolyse von lävulinsaurem Kalium, Eig., Anal., Semicarbazon *H. Hofer* 1 656.

i-Octolacton, Bild. aus α-Tanacetogendicarbonsäure, bezw. γ,δ-*i*-Octensäure, Eig., Anal., Constitut., Abbau *E. Fromm, W. Lischke* 1 1194, 1203.

$C_8H_{14}O_3$ α-Diäthyl-acetessigsäure. — Aethylester, Verh. gg. Na-Aethylat, Ueberf. in γ-Aceto-α-diäthylacetessigester *W. Dieckmann* 2 2681.

Methyl-3-oxy-3-hepten-6-säure-1, Bild., Eig., Anal., Aethylester, Verh. gg. Acetanhydrid *J. v. Braun, F. Stechele* 2 1476.

i-Propyl-lävulinsäure, Bild. aus d. Ketolacton $C_{10}H_{16}O_2$ (aus *i*-Thujon u. Thujamenthon), Eig., Anal. *F. W. Semmler* 1 276.

$C_8H_{14}O_4$ α-*gem*-Dimethyl-adipinsäure (B. 31, 883) Erkenn. als β-*gem*-Dimethyladipinsäure, Entsteh. aus β-*cyclo*-Geraniumsäure *F. Tiemann, R. Schmidt* 3 3707; vgl. *F. Tiemann, H. Tigges* 3 3713.

β-*gem*-Dimethyl-adipinsäure, Erkenn. d. α-*gem*-Dimethyladipinsäure von B. 31, 883 als —, Entsteh. aus α-*cyclo*-Geraniumsäure, *i*-Geronsäure *F. Tiemann, R. Schmidt* 3 3707; vgl. *F. Tiemann, H. Tigges* 3 3713.

β-Methyl-α-äthyl-glutarsäure, Bild., Eig., Anal. *H. v. Pechmann* 3 3827, 3841.

α-Methyl-pimelinsäure. — Diäthylester, Bild. aus α-Methyl-β-ketohexamethylencarbonsäureester, Eig., Anal. *W. Dieckmann* 2 2683.

i-Propyl-glutarsäure, Bild. aus *i*-Propyl-5-heptanon-2-nitril-7, Eig., Anal. *F. Mahla, F. Tiemann* 2 1938.

$C_8H_{14}O_5$ Piluvinsäure, Bild., Eig., Anal. von Salzen, Bild. einer Säure $C_8H_{12}O_5$ aus —, Bezieh. zur Pyridyl-Tartronsäure von Hardy u. Calmels *A. Pinner, E. Kohlhammer* 2 2358; Ident. mit d. Säure $C_7H_{10}O_4$ von Jowett *H. A. D. Jowett* 3 2893.

$C_8H_{15}N$ Hydrotropidin (Tropan), Spaltbark. in opt.-act. Componenten *R. Willstätter, A. Bode* 1 416; Bild. aus Tropinon, Eig., Anal. d. Pt-Salzes *R. Willstätter, F. Iglauer* 1 1175; Einw. von unterchlorig. Säure *dies.* 2 1640.

$C_8H_{16}O_3$ β-Methyl-δ-oxy-hexan-ζ-carbonsäure, Bild. aus *i*-Octolacton, Anal. d. Ba-Salzes *E. Fromm, W. Lischke* 1 1195, 1204.

$C_8H_{17}N$ sog. Dimethyl-α-pipecolin (von Ladenburg), Constitut., Verh. *R. Willstätter* 1 370.

N-Methyl-α-äthyl-piperidin, Bild., Eig., Salze, Chlormethylat *A. Lipp* 3 3516.

$C_8H_{18}S$ Aethyl-hexyl-sulfid, Bild., Eig., Addit. von Jodmethyl *D. Stroemholm* **1** 832.

$C_8H_{19}N$ Aethyl-dipropylamin, Bild., Eig., Verh. gg. Bromcyan, Eig., Anal. d. Bromhydrats *J. v. Braun* **2** 1446.

S III

$C_8H_2O_3Cl_2$ Dichlor-3.6-phtalsäureanhydrid, Eig. *C. Graebe* **2** 2022.

$C_8H_2O_5N_6$ Dicyan-2.4-oxy-6-dinitro-3.5-benzoldiazoniumhydroxyd (Oxy-5-dinitro-2.4-diazo-6-*i*-phtalsäurenitril, Dicyan-2.4-oxy-6-dinitro-3.5-phenylnitrosamin?), Bild., Eig., Anal. von Salzen, Reduct. *R. Nietzki, W. Petri* **2** 1789.

$C_8H_3OBr_3$ Tribrom-1.3.5-cumaron, Bild., Eig., Anal. *H. Simonis, G. Wenzel* **2** 1965.

$C_8H_3O_5N_5$ *i*-Purpursäure (Oxy-5-amino-6-dinitro-2.4-*i*-phtalsäurenitril; Dicyan-3.5-amino-2-dinitro-4.6-phenol-1?), Darst., Eig., Anal. d. K-Salzes, Einw. von N_2O_3 *R. Nietzki, W. Petri* **2** 1788; Aufstell. d. Formel $C_8H_3O_5N_5$ *W. Borsche* **2** 2719, **3** 2995.

$C_8H_4OBr_2$ Dibrom-1.5(*α,β*-)cumaron, Bild. aus Brom-5-cumarondibromid, Eig., Anal. *H. Simonis, G. Wenzel* **2** 1967.

Dibrom-3.5-cumaron, Bild., Eig., Dibromid *H. Simonis, G. Wenzel* **2** 1965.

Bz-Dibrom-cumaron, Bild., Eig., Anal., Dibromid *H. Simonis, G. Wenzel* **1** 424.

$C_8H_4OBr_4$ Dibrom-3.5-cumarondibromid, Bild., Eig., Ueberf. in Tribrom-1.3.5-cumaron *H. Simonis, G. Wenzel* **2** 1965.

Bz-Dibromcumaron-dibromid, Bild., Eig., Anal. *H. Simonis, G. Wenzel* **1** 424.

$C_8H_4O_2N_2$ Dicyan-2.3-hydrochinon, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Dioxy-3.6-phtalimid *J. Thiele, J. Meisenheimer* **1** 675.

$C_8H_4O_4N_2$ Nitro-4-phtalimid, Bild. aus Nitro-4-dihydro-*i*-indol *K. Fraenkel* **3** 2811.

$C_8H_4O_4Cl_2$ Dichlorphtalsäure (von Atterberg, aus Dichlor-1.4-naphtalin), Erkenn. als Dichlor-3.6-phtalsäure *C. Graebe* **2** 2021.

Dichlorphtalsäure (von Claus u. Philipson, aus Dichlor-5.8-naphtylamin-2), Erkenn. als Dichlor-3.6-phtalsäure *C. Graebe* **2** 2021.

Dichlorphtalsäure (von Faust, aus Dichlornaphtalintetrachlorid), Erkenn. als Dichlor-3.6-phtalsäure *C. Graebe* **2** 2021.

Dichlor-3.4-phtalsäure. — Anilinsalz (B. 32, 1994), Erkenn. als Salz d. Dichlor-3.6-phtalsäure *C. Graebe* **2** 2019.

Dichlor-3.6-phtalsäure, Darst. aus techn. Dichlorphtalsäure, Eig., Ident. mit d. Dichlorphtalsäuren von Faust, Atterberg, Claus u. Philipson, Eig., Anal., Anhydrid, Monoäthylester *C. Graebe* **2** 2020; Ueberf. in Dichlor-3.6-

anthranilsäure, Dichlor-2.5-anilin u. *p*-Dichlorbenzol, Constitut., Salze, Ester, Anilid, Imid *C. Graebe, S. Gourevitz* 2 2023.

Technische Dichlorphtalsäure, Chem. Natur d. — *C. Graebe* 2 2019.

$C_8H_4O_4J_2$ Dijod-4,?-phtalsäure-1.2, Bild., Eig., Anal. *A. Edinger, P. Goldberg* 3 2880.

Dijod-4,?-*i*-phtalsäure-1.3, Bild., Eig., Anal. *A. Edinger, P. Goldberg* 3 2879.

$C_8H_4O_7N_4$ Alloxantin, Quantitat. Bild. von Harnstoff aus — *Ad. Jolles* 1 1248.

C_8H_5ON Benzoylcyanid. — Oxim, Bild. aus *p*-Diäthylamino-phenyl-*μ*-cyan-azomethinphenyl, Eig., Anal. *F. Sachs* 1 963.

p-Cyan-benzaldehyd, Darst., Eig., Ueberf. in *p*-Cyanzimmtsäure, *p*-Aldehydobenzoësäureamid u. *p*-Hydrozimmtcarbonsäure *N. Moses* 2 2624.

C_8H_5OBr Brom-5(*β*-)cumaron, Darst. aus Brom-5-cumarilsäure, Eig., Anal., Dibromid *H. Simonis, G. Wenzel* 2 1966.

$C_8H_5OBr_3$ Brom-5-cumarondibromid, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Dibrom-1.5(*α*,*β*-)cumaron *H. Simonis, G. Wenzel* 2 1966.

$C_8H_5O_2N$ *p*-Cyan-benzoësäure. — Methylester, Bild., Eig., Anal. *H. Rupe, K. v. Majewski* 3 3405.

Cyan-4-brenzcatechinmethylenäther (Piperonylsäurenitril), Bild., Eig., Verseif. *H. Rupe, K. v. Majewski* 3 3403.

Isatin, Bild. aus Phtalonaminsäure *S. Gabriel, J. Colman* 1000.

Phtalimid, Ueberf. in Bromyl- u. Chloryl- — *J. Bredt, H. Hof* 1 23.

$C_8H_5O_3N$ Isatosäureanhydrid, Bild. aus Carboxanthranilsäuremonoäthylester, krystallograph. Untersuch. (Fock), Eig., Anal., Ueberf. in Anthranilsäureester *J. Bredt, H. Hof* 1 27.

$C_8H_5O_3Cl_3$ Trichlor-2.4.6-phenoxy-essigsäure, Bild., Eig., Anal., Aethylester *C. A. Bischoff* 2 1605.

$C_8H_5O_3Br_3$ Tribrom-2.4.6-phenoxy-essigsäure, Bild., Eig., Anal., Aethylester *C. A. Bischoff* 2 1605.

$C_8H_5O_4N$ Dioxy-3.6-phtalimid, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Dioxy-2.5-benzoësäure *J. Thiele, J. Meisenheimer* 1 676.

$C_8H_5O_4N_3$ Anhydro-diamino-4.6-*i*-phtalsäure-1.3-chinonimid-5.2, Bild., Eig., Anal. *R. Nietzki, W. Petri* 2 1796.

$C_8H_5O_4J$ *β*-Jod-phtalsäure, Bild., Eig., Anal. *A. Edinger, P. Goldberg* 3 2880.

$C_8H_5O_6N$ Nitro-4-phtalsäure, Bild. aus Nitro-4-dihydro-*i*-indol, Imid *K. Fraenkel* 3 2811.

$C_8H_5NCl_2$ *p*-Cyan-benzalchlorid, Einw. von Benzol + $AlCl_3$ *N. Moses* 2 2630.

$C_8H_6ON_2$ Phtalazon, Darst. aus d. Carbonsäure *K. Fraenkel* 3 2808.

$C_8H_6OCl_2$ Dichlor-2.2-dihydrocumaron (Cumarononchlorid), Bild., Eig., Anal. *R. Stoermer, F. Bartsch* 3 3179.

$C_8H_6O_2N_2$ *p*-Nitro-benzylcyanid, Darst., Ueberf. in *p*-Amino-benzylcyanid *R. Pschorr, O. Wolfes, W. Buckow* 1 170.

$C_8H_6O_3N_2$ β'-Cyan-a'-oxy-α-picolin-β-carbonsäure. — Aethylester, Bild., Eig., Anal., K-Salz, Ueberf. in a'-Oxy-β'-carbonamid-α-picolin-β-carbonsäure *G. Errera* 3 2969.

$C_8H_6O_3N_4$ Cyan-3-diamino-4.6-benzoësäure-1-chinonimid-5.2, Bild., Eig., Anal., Salze, Reduct., Oxim u. Reduct. dess., Verseif. *R. Nietzki, W. Petri* 2 1793.

$C_8H_6O_3N_6$ Dicyan-2.4-oxy-6-amino-3(5)-nitro-5(3)-Phenylhydrazin (?), Bild., Eig. *R. Nietzki, W. Petri* 2 1792.

$C_8H_6O_7S$ Sulfo-4-phtalsäure, Bild. aus Hydrinden-sulfosäure-5 *J. Moschner* 1 744.

$C_8H_6O_8S_2$ Verb. $C_8H_6O_8S_2$. — Tetraäthylester, Bild. aus Na-Malonsäureester, Brom u. CS_2, Eig., Anal., Constitut. *G. Wenzel* 2 2042.

C_8H_6NCl *p*-Cyan-benzylchlorid, Einw. von Rhodankalium, K-Sulfhydrat, Kupfernitrat, Na-Acet-, Na-Cyan-Essigsäureester, Na-Malonsäureester, Benzol u. Toluol + $AlCl_3$, Ammoniak *N. Moses* 2 2623.

C_8H_7ON Indoxyl, Bild. aus *N*-Acetyl-phenylglycin-*o*-carbonsäure u. deren Diäthylester *D. Vorländer, H. Weissbrenner* 1 556.

p-Methoxy-benzonitril (Anisnitril), Bild. bei d. Einw. von Bromcyan u. $AlCl_3$ auf Anisol, Verseif. *R. Scholl, W. Nörr* 1 1057.

p-Oxy-benzylcyanid, Darst., Eig., Methylir. *R. Pschorr, O. Wolfes, W. Buckow* 1 171.

$C_8H_7ON_3$ *p*-Anisoldiazocyanid, Bild., Eig. von *syn*- u. *anti*-—, sowie von Anisoldiazoniumcyanid, elektr. Leitfähigk., Kuppel. mit β-Naphtol *A. Hantzsch* 2 2172.

Phenyl-1-oxy-5-triazol, Bild., Eig., Anal., Acetylverb. *H. Rupe, H. Labhardt* 1 239.

m-Triazo-acetophenon, Bild., Eig. *H. Rupe, K. v. Majewski* 3 3408.

$C_8H_7O_2N_3$ Phenyl-1-dioxy-3.5-triazol (Phenyl-urazol), Bild. aus Phenylsemicarbazid u. Harnstoffchlorid, Eig., Anal. *H. Rupe, H. Labhardt* 1 245; Bild. aus Phenylurazin, Eig., Anal. *M. Busch, C. Heinrichs* 1 462.

$C_8H_7O_3J$ Jod-4-toluyl-3-säure-1, Bild. aus Jod-4-xylol-1.3, Eig., Anal. *A. Edinger, P. Goldberg* 3 2878.

$C_8H_7O_3N$ β-Furyl-β-cyan-propionsäure, Bild., Eig., Anal., Aethylester, Ueberf. in Furyl-bernsteinsäure u. deren Amid *S. S. Sandelin* 1 487.

Pyridoyl-essigsäure. — Aethylester, Bild., Eig. *A. Pinner* 1 1230.

$C_8H_7O_3N_3$ Nitroso-nitro-4-dihydro-1-indol, Bild., Eig., Anal. *K. Fränkel* 3 2811.

$C_8H_7O_2N_5$ Cyan-3-diamino-4.6-benzoësäure-1-chinonimid-5.3-oxim-5, Bild., Eig., Anal. d. K-Salzes, Reduct. *R. Nietzki, W. Petri* 2 1794.

$C_8H_7O_4N$ Carboxanthranilsäure. — Dimethylester, Bild. aus Bromyl- od. Chloryl-Phtalimid, Eig., Anal. — Diäthylester, Bild., Eig., Anal., Na-Salz. — Monoäthylester, Bild. aus d. Diäthylester, Ueberf. in Isatosäureanhydrid u. Acetylanthranil *J. Bredt, H. Hof* 1 24.

Isatosäure, Constitut., Darst. d. Anhydride aus Carboxanthranilsäure-monoalkylestern *J. Bredt, H. Hof* 1 21.

Nitro-2-methoxy-3-benzaldehyd, Condensat. mit Phenylessigsäure *R. Pschorr, B. Jäckel* 2 1826.

$C_8H_7O_5N$ *o*-*o*-Nitro-vanillin. — Acetylverb., Condensat. mit *o*-Methoxyphenyl-essigsäure *R. Pschorr* 1 178; mit Phenylessigsäure *R. Pschorr, C. Sumuleanu* 2 1822.

α'-Oxy-α-picolin-β,β'-dicarbonsäure, Bild., Eig., Anal., β'-Amid, Ueberf. in α'-Oxy-α-picolin *G. Errera* 3 2970.

Pyridin-tartronsäure, (β-Pyridyl-tartronsäure), Nichtbild. bei d. Oxydat. d. Pilocarpins *A. Pinner, E. Kohlhammer* 2 1425; Beziehungen zur Piluvinsäure *dies.* 2 2360.

$C_8H_7O_5N_3$ Diamino-4.6-*i*-phtalsäure-1.3-chinonimid-5.2, Bild., Eig., Anal. d. K-Salzes, Anhydroverb., Reduct., Oxim u. Reduct. dess. *R. Nietzki, W. Petri* 2 1795.

$C_8H_8O_2N_2$ Nitro-4-dihydro-*i*-indol, Bild., Eig., Anal. von Salzen, Oxydat., Nitrosoverb., Reduct. *K. Fränkel* 3 2810.

$C_8H_8O_2N_4$ Phenylurazin, Bild., Eig., Anal., Salze, Acetylverb., Condensat. mit Benzaldehyd, Ueberf. in Phenylurazol, Methylir. *M. Busch, C. Heinrichs* 1 460.

$C_8H_8O_3N_4$ Cyan-3-triamino-2.4.6-oxy-5-benzoësäure, Bild., Eig., Anal. d. Amids u. d. Triacetylverb., Oxydat. *R. Nietzki, W. Petri* 2 1793.

$C_8H_8O_4N_2$ Phenylhydrazin-α,β-dicarbonsäure. — Diäthylester, Bild., Eig., Anal. *M. Busch, C. Heinrichs* 1 458.

$C_8H_8O_5N_4$ Diamino-4.6-*i*-phtalsäure-1.3-chinon-5.2-imid-2-oxim-5, Bild., Eig., Anal. d. K-Salzes, Reduct. *R. Nietzki, W. Petri* 2 1797.

C_8H_8NCl Benzenyl-methylimidchlorid, Verh. beim Erhitzen *H. v. Pechmann* 1 612.

C_8H_9ON *o*-Amino-acetophenon, Einw. von Pikrylchlorid *E. Wedekind* 1 432.

p-Amino-acetophenon, Einw. von Pikrylchlorid *E. Wedekind* 1 432; Darst., Eig. *F. Kunckell* 2 2641.

Benziminomethyläther, Verh. beim Erhitzen *W. Wislicenus, M. Goldschmidt* 2 1471.

Nitroso-2-xylol-1,3 (Dimethyl-2.6-nitrosobenzol), Bild., Eig. *E. Bamberger* 1 115; vgl. *E. Bamberger, F. Brady* 1 273.

Nitroso-2-xylol-1.4 (Dimethyl-2.5-nitrosobenzol), Bild., Eig. *E. Bamberger* 1 114.

Methyl-formanilid, Bild. aus Phenyl-formimino-methyl-äther, Eig., Anal., Ueberf. in Methyl-acetanilid *W. Wislicenus, M. Goldschmidt* 2 1470.

Phenyl-formimino-methyläther, Umlager. in Methyl-formanilid *W. Wislicenus, M. Goldschmidt* 2 1470.

$C_8H_9ON_3$ Phenyl-äthylidenoxy-*cyclo*-triazan, Carbanil-, Acetyl- u. Pikryl-Verb. *H. Voswinckel* 3 2797.

Phenyl-oxy-äthenyl-*cyclo*-triazan, Ag-Salz, *O*-Methyläther, Reduct. d. Letzt. *H. Voswinckel* 3 2795.

C_8H_9OCl *o*-Methoxy-benzylchlorid, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in d. Cyanid *R. Pschorr, O. Wolfes, W. Buckow* 1 165.

C_8H_9OJ Jodoso-4-xylol-1.3, Bild., Eig., Anal., Salze *C. Willgerodt, C. A. Howells* 1 813.

$C_8H_9O_2N$ *p*-Amino-*ω*-oxy-acetophenon (*p*-Aminobenzoyl-carbinol), Bild., Eig., Anal., Salze, Phenylhydrazon, *O*-Acetyl- u. -Benzoyl-Verbb. d. — u. seines *N*-Acetylprod. *F. Kunckell* 2 2645.

Anilino-essigsäure, Bild. aus Phenylglycin-*o*-carbonsäure *D. Vorländer, R. v. Schilling* 1 554; Einw. von Na-Alkoholaten auf d. Ester d. — *D. Vorländer, A. T. de Mouilpied* 2 2467.

Nitro-4-xylol-1.3, Ueberf. in Dimethyl-2.4-phenylhydroxylamin *E. Bamberger, F. Brady* 3 3642,

o-Tolyl-nitro-methan, Bild., Eig., Anal. *P. Goldberg* 3 2820.

$C_8H_9O_2N_5$ Cyan-3-tetraamino-2.4.5.6-benzoësäure, Bild., Eig., Anal. *R. Nietzki, W. Petri* 2 1795.

$C_8H_9O_2J$ Jodo-4-xylol-1.3, Bild., Eig., Anal. *C. Willgerodt, C. A. Howells* 1 846.

$C_8H_9O_3N$ *o*-Methylaminophenyl-carbonat. — Benzoylverb. d. Aethylesters, Bild., Eig., Anal. *J. H. Ransom* 1 203.

α-*β*-Pyridylmilchsäure, Nichtbild. aus Pilocarpin *A. Pinner, E. Kohlhammer* 2 1426.

$C_8H_9O_4N$ Dimethyl-2.5-pyrrol-dicarbonsäure-3.4. — Diäthylester, Bild. aus Amino-2-hexen-2-on-5-dicarbonsäureester-3.4 *L. Knorr, P. Rabe* 3 3803.

Zweibasische Hämatinsäure, Erkenn. als Imid d. dreibas. Hämatinsäure *W. Küster* 3 3022.

Imid d. dreibasischen Hämatinsäure, Erkenn. d. zweibas. Hämatinsäure als —·—, Constitut., Ag-Salz, Einw. von Jodmethyl auf Letzt., Verseif., Abspalt. von CO_2 *W. Küster* 3 3021.

$C_8H_9O_4N_3$ Dinitro-2.4-dimethylanilin, Ueberf. in Diacetyldiamino-2.4-dimethylanilin *J. Pinnow* 1 418.

$C_8H_9O_5N_3$ Triamino-2.4.6-oxy-5-*i*-phtalsäure-1.3, Bild., Eig., Anal., Tetracetylverb. *R. Nietzki, W. Petri* 2 1796.

$C_8H_9O_6Br$ γ-Oxal-γ-brom-α,α-dimethyl-acetessigsäure. — Dimethylester, Bild., Eig., Anal. d. Cu-Salzes, Einw. von Thioharnstoff u. K-Acetat *M. Conrad* 3 3486.

$C_8H_{10}ON_2$ Imino-methyl-phenyl-carbaminsäure. — Aethylester, s. u. $C_{10}H_{14}ON_2$ *asymm.*-Aethyl-*i*-methyl-phenylharnstoff.

Methyl-*i*-phenylharnstoff (Imino-phenyl-carbaminsäuremethylester), Bild., Eig. *J. Stieglitz, R. H. Mc Kee* 1 810.

Nitroso-4-dimethylanilin, Condensat. mit Malonitril, Cyanacetamid u. Tetramethyldiaminodiphenylmethansulfon *F. Sachs* 1 963; Bild. von Safraninen aus — *D. Hardin* 1 1215.

$C_8H_{10}O_2N_2$ *o*-Anisyl-harnstoff. Bild. aus *o*-Methoxyphenylurethan, Eig. *J. H. Ransom* 1 204.

α-Methyl-phenylhydrazin-β-carbonsäure. — Aethylester, Bild., Eig., Anal. *M. Busch, C. Heinrichs* 1 459 Anm.

m-Nitro-dimethylanilin, Darst. mittels Dimethylsulfat *F. Ullmann, P. Wenner* 2 2476.

o-Oxymethyl-benzhydrazid, Bild., Eig., Anal., Benzal- u. *o*-Carboxybenzal-Verb. *J. Wedel* 1 768.

$C_8H_{10}O_2N_4$ Bis-methyl-3-pyrazolon, Bild. aus Amino-2-hexen-2-on-5-dicarbonsäurediäthylester-3.4, Eig., Anal. *L. Knorr, P. Rabe* 3 3803.

Trimethyl-1.3.7-dioxy-2.6-purin (Caffein), Quantitat. Bild. von Harnstoff u. Methylamin aus — *Ad. Jolles* 2 2120; synthet. Aufbau aus Cyanessigsäure, Bild. aus Dimethyl-1.3-amino-4-formylamino-5-dioxy-2.6-pyrimidin, Eig., Anal. *W. Traube* 3 3035, 3054.

$C_8H_{10}O_3N_4$ Trimethyl-1.3.7-harnsäure (Hydroxycaffein), Quantitat. Bild. von Harnstoff u. Methylamin aus — *Ad. Jolles* 2 2120.

$C_8H_{10}O_3S$ *p*-Xylolsulfosäure, Destillat. d. — u. ihres Chlorids im abs. Vacuum, Eig., Anal. *F. Krafft, W. Wilke* 3 3208.

$C_8H_{10}O_4N_4$ Tetraamino-2.4.5.6-*i*-phtalsäure-1.3, Bild., Eig. *R. Nietzki, W. Petri* 2 1797.

$C_8H_{10}NCl$ Dimethyl-2.5-chlor-4-anilin, Bild. aus *O*-Methylen-xylyl-2.5-hydroxylamin-1 u. Xylyl-2.5-hydroxylamin-1, Eig. *E. Bamberger* 1 954.

$C_8H_{10}NBr$ Dimethyl-1.3-amino-2-brom-4 (od. -5)-benzol, Bild., Eig., Anal., Acetylverb., Alkylir. *E. Fischer, A. Windaus* 2 1974.

Dimethyl-1.3-amino-4-brom-5-benzol, Darst., Eig., Anal., Methylir., Ueberf. in Brom-5-xylol-1.3 u. Mesitylensäure *E. Fischer, A. Windaus* 2 1968, 1971.

Dimethyl-1.3-amino-4-brom-6 (od. -2)-benzol, Methylir. *E. Fischer, A. Windaus* 2 1968.

Dimethyl-1.4-amino-2-brom-5-benzol, Bild., Eig., Anal., Methylir. *E. Fischer, A. Windaus* 2 1968, 1975.

$C_8H_{10}N_2S$ *o*-Tolyl-thiocarbamid, Verb. d. Acetylverbb. gg. Natronlauge, Bild. aus Acetyl-*o*-tolyl-*i*-thiocarbamid *A. Hugershoff, W. Chr. König* 3 3034.

o-Tolyl-*i*-thiocarbamid. — Acetylverb., Verh. gg. Natronlauge *A. Hugershoff, W. Chr. König* 3 3035.

p-Tolyl-thiocarbamid, Verh. d. Acetylverb. gg. Natronlauge, Bild. aus d. Acetylverb. u. aus Acetyl-*p*-tolyl-*i*-thiocarbamid, Eig., Anal. *A. Hugershoff, W. Chr. König* 3 3035.

p-Tolyl-*i*-thiocarbamid. — Acetylverb., Verh. gg. Natronlauge *A. Hugershoff, W. Chr. König* 3 3035.

$C_8H_{11}ON$ *p*-Amino-phenetol (*p*-Phenetidin), Verh. d. Dämpfe gg. Tesla-Ströme *H. Kauffmann* 2 1731; Phosphorylir. *W. Autenrieth, P. Rudolph* 2 2109; Sulfophosphorylir. *dies.* 2 2114; Bild. aus Phenylhydroxylamin *E. Bamberger* 3 3602, 3611.

Dimethyl-2.5-amino-4-phenol-1, Bild. aus *O*-Methylen-xylyl-2.5-hydroxylamin-1, Eig. *E. Bamberger* 1 954; Bild. aus Dimethyl 2.4-phenylhydroxylamin, Eig. *E. Bamberger, F. Brady* 3 3646; vgl. *E. Bamberger* 3 3609.

Dimethyl-2.4-imino-1-chinol-4, Bild., Eig. *E. Bamberger, F. Brady* 3 3657; vgl. *E. Bamberger* 3 3600.

Dimethyl-2.4-phenylhydroxylamin (*m*-Xylyl-hydroxylamin), Darst., Eig., Ueberf. in Dimethyl-2.4-chinol u. *p*-Xylohydrochinon *E. Bamberger, F. Brady* 3 3641; vgl. *E. Bamberger* 3 3600.

Dimethyl-2.5-phenylhydroxylamin (*p*-Xylyl-hydroxylamin), Verh. in wss. u. alkal. Lsg gg. d. Luftsauerstoff *E. Bamberger* 1 114; Einw.: von Formaldehyd *E. Bamberger* 1 953; von Diazomethan *E. Bamberger, F. Tschirner* 1 958.

Dimethyl-2.6-phenylhydroxylamin (Xylyl-1.3-hydroxylamin-2), Verh. d. wss. Lösg. gg. d. Luftsauerstoff, Eig. *E. Bamberger* 1 114; vgl. *E. Bamberger, F. Brady* 1 273.

α,γ-Lutidylalkin, Bild., Eig., Anal., Salze *O. Engels* 1 1087.

$C_8H_{11}ON_3$ Nitroso-*p*-methylbenzylhydrazin, Bild., Eig., Anal. *Th. Curtius* 2 2561.

$C_8H_{11}O_2Br$ Brom-Δ^1-*cyclo*-heptencarbonsäure, Ueberf. in Δ^1-*cyclo*-Heptencarbonsäure, Addit. von Brom *W. Braren, E. Buchner* 1 685.

$C_8H_{11}O_2Br_3$ Tribrom-*cyclo*-heptancarbonsäure, Bild. aus Brom-Δ^1-*cyclo*-heptencarbonsäure, Eig., Anal. *W. Braren, E. Buchner* 1 689.

$C_8H_{11}O_2J$ Xylyl-1.3-jodidhydroxyd, Bild., Eig., Anal. von Salzen *C. Willgerodt, C. A. Howells* 1 843.

$C_8H_{11}O_4Br$ β-Methyl-γ-äthyl-δ-brom-butyrolacton-γ-carbonsäure, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in β-Methyl-γ-äthyliden-butyrolacton *H. v. Pechmann* 3 3325, 3335.

$C_8H_{11}O_5N$ Amino-2-hexen-2-on-5-dicarbonsäure-3.4. — Diäthylester, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Dimethyl-2.5-pyrroldicarbonsäure-3.4 u. Bis-methyl-3-pyrazolon *L. Knorr, P. Rabe* 3 3302.

$C_8H_{11}NS$ α,α'-Lutidyl-γ-methylsulfid, Bild., Eig., Anal., Hydrat, Salze, Oxydat. zum Sulfon *W. Marckwald, W. Klemm, H. Trabert* 2 1561.

$C_8H_{12}O_2Br_4$ Methyl-3-heptadiën-2.6-säure-1-tetrabromid, Bild., Eig., Anal. *J. v. Braun, F. Stechele* 2 1477.

$C_8H_{12}O_3N_4$ Furyl-bernsteinsäuredihydrazid, Bild., Eig., Anal., Dibenzalverb. *S. S. Sandelin* 1 489.

$C_8H_{13}ON$ Tropinon, Condensat. mit Ameisensäure- u. Essigsäure-Aethylester *R. Willstätter, F. Iglauer* 1 361; Bild., Eig., Anal. von Alkalisalzen d. —, Bild. von Tropinsäure bei d. Einw. von Aetzkali auf — in äther. Lsg., Bild. aus Ecgonin *R. Willstätter, A. Bode* 1 412; Oxydat. von Tropin zu — mittels $KMnO_4$ od. PbO_2 *R. Willstätter* 1 1169; Reduct. zu Tropin u. Tropan *R. Willstätter, F. Iglauer* 1 1170. — Semicarbazon, Bild., Eig., Anal. *dies.* 1 365.

$C_8H_{13}O_3N_3$ *i*-Propyl-5-oxy-3-triazol-propionsäure-1, Bild., Eig., Anal. *J. R. Bailey, S. F. Acree* 2 1535.

n-Propyl-5-oxy-3-triazol-propionsäure-1, Bild., Eig., Anal. *J. R. Bailey, S. F. Acree* 2 1535.

$C_8H_{13}O_4N$ Tropinsäure, Bild. bei d. Einw. von Aetzkali auf Tropinon in äther. Lsg., Eig., Anal. d. Aethylesters *R. Willstätter, A. Bode* 1 414.

$C_8H_{12}O_4Br$ β-Methyl-α-bromäthyl-glutarsäure, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Dicrotonsäure, β-Methyl-γ,δ-hexensäure u. β-Methyl-α-äthyl-glutarsäure *H. v. Pechmann* 3 3326, 3339.

$C_8H_{13}O_6N$ Ammoniak-γ-Oxal-α,α-dimethyl-acetessigsäure. — Dimethylester, Bild., Eig., Anal. *M. Conrad* 3 3434.

$C_8H_{14}O_3N_2$ *N*-Methyl-β-methylamino-α-piperidon-β-carbonsäure. — Methylamid, Bild., Eig. *R. Willstätter* 1 1164.

$C_8H_{15}ON$ Tropin, Oxydat. zu Tropinon dch. $KMnO_4$ od. PbO_2 *R. Willstätter* 1 1169; Bild. von — u. Tropan aus Tropinon, Trenn. von *ps*-Tropin mittels d. Pikrats, Eig. d. Letzt. *R. Willstätter, F. Iglauer* 1 1170.

ps-Tropin, Trenn. von Tropin mittels d. Pikrats, Eig., Anal. d. Letzt. *R. Willstätter, F. Iglauer* 1 1172.

$C_8H_{15}O_3N_3$ β,δ-Dimethyllävulinsäure-semicarbazon, Bild., Eig., Anal. *H. v. Pechmann* 3 3337.

$C_8H_{15}O_4N_3$ α-*i*-Butyrylsemicarbazino-propionsäure. — Aethylester, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in *i*-Propyl-5-oxy-3-triazol-propionsäure-1 *J. R. Bailey, S. F. Acree* 2 1535.

α-*n*-Butyrylsemicarbazino-propionsäure. — Aethylester, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in *n*-Propyl-5-oxy-3-triazol-propionsäure-1 *J. R. Bailey, S. F. Acree* 2 1535.

$C_8H_{15}O_5N$ *N*-Methylpyrrolidin-α,α-dicarbonsäure-*N*-Methyl-

hydroxyd. — Jodid d. Diäthylesters, Verh. gg. Kali *R. Willstätter* **1** 1166.

$C_8H_{16}O_2N_2$ Laurenon-oxaminoxim, Bild., Eig., Anal. *F. Tiemann, M. Kerschbaum, H. Tigges* **3** 2950.

$C_8H_{16}O_4S_2$ Diäthyl-2.2-Tetramethylendisulfon-1.3, Bild. aus Tetramethylendisulfon, Eig. *A. Köte* **1** 1121.

$C_8H_{18}O_2S$ Aethyl-*i*-butyl-thetinhydroxyd. — Bromid, Bild., Eig., Anal. *D. Strömholm* **1** 839.

$C_8H_{20}OS$ Methyl-äthyl-amyl-sulfiniumhydroxyd. — Chlorid, Bild., Eig., Anal. d. Pt-Doppelsalzes *D. Strömholm* **1** 832.

Methyl-*i*-propyl-*i*-butyl-sulfiniumhydroxyd. — Chlorid, Bild., Eig., Anal. d. Pt-Doppelsalzes *D. Strömholm* **1** 834.

Methyl-*n*-propyl-*i*-butyl-sulfiniumhydroxyd. — Chlorid, Bild., Eig., Anal. d. Pt-Doppelsalzes *D. Strömholm* **1** 834.

$C_8H_{20}O_2S$ Dimethyl-acetalyl-sulfiniumhydroxyd. — Chlorid, Bild., Eig., Anal., krystallograph. Untersuch. d. Pt-Doppelsalzes *D. Strömholm* **1** 838.

§ IV

$C_8H_3O_2NCl_2$ Dichlor-3.6-phtalimid, Bild., Eig., Anal. *C. Graebe, S. Gourevitz* **2** 2024.

$C_8H_4O_2NCl$ Chlorylphtalimid, Darst., Eig., Anal., Einw. von Na-Aethylat *J. Bredt, H. Hof* **1** 24.

$C_8H_4O_2NBr$ Bromylphtalimid, Darst., Eig., Anal., Verh. gg. Toluol, Alkohol, Wasser, Na-Aethylat *J. Bredt, H. Hof* **1** 23.

$C_8H_4O_4N_2S_3$ Verb. $C_8H_4O_4N_2S_3$. — Diäthylester, Bild. aus Na-Cyanessigsäureester, Brom u. CS_2, Eig., Anal. *G. Wenzel* **2** 2042.

$C_8H_7O_3N_2Cl$ Phenylcarbazinsäure-*a*-carbonylchlorid. — Aethylester, Bild., Eig., Ueberf. in Phenylurazin *M. Busch, C. Heinrichs* **1** 460.

C_8H_8ONCl *p*-Amino-*ω*-chloracetophenon, Bild., Eig., Anal., Acetylverb., Oxydat., Umsetz. mit fettsauren Salzen *F. Kunckell* **2** 2644.

$C_8H_9O_2N_2Cl$ *p*-Chlorbenzyloxy-harnstoff, Bild., Eig. *G. Schröter, M. Peschkes* **2** 1983.

$C_8H_9O_2N_2Br$ *p*-Brombenzyloxy-harnstoff, Bild., Eig. *G. Schröter, M. Peschkes* **2** 1984.

$C_8H_{11}O_2NS$ Benzolsulfosäure-äthylamid, Verh. gg. Alkali von versch. Concentrat. *P. Duden* **1** 478.

α,α'-Lutidyl-*γ*-methylsulfon, Bild., Eig., Anal., Salze *W. Marckwald, W. Klemm, H. Trabert* **2** 1562.

$C_8H_{11}O_3NS$ *asymm.*-*m*-Xylidin-sulfosäure-6. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal. *A. Junghahn* **1** 1365.

p-Xylidin-sulfosäure-6. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal., Verseif. *A. Junghahn* **1** 1364.

C_9-Gruppe.

C_9H_6 Truxen, Aufstell. d. Formel $C_{18}H_{12}$ *W. Manthey* **3** 3085.

C_9H_8 Inden, Condensat.: mit Oxalsäureester *W. Wislicenus* **1** 773; mit Oxalsäureester, Ameisensäureester u. Benzaldehyd *J. Thiele* **1** 851; Alkylir. *W. Marckwald* **2** 1504; Polymerisat., Ueberf. in Schwefelsäure-hydrindenester, Darst. aus Schwerbenzol, bezw. Indenharz *G. Krämer, A. Spilker* **2** 2259; Condensat. mit Benzaldehyd, Zimmtaldehyd u. Oxalsäureester, Gehaltsbestimm. d. techn. — *J. Thiele* **3** 3395.

Parainden, Bild., Eig., Anal., Destillat. *G. Krämer, A. Spilker* **2** 2259.

p-Tolyl-acetylen, Bild., Eig., Anal., Mol.-Gew. *F. Kunckell, F. Gotsch* **2** 2656.

C_9H_{10} Hydrinden, Isolir. aus Roh-Cumol, Eig., Anal., Sulfosäure-5 u. Oxy-5-— *J. Moschner* **1** 737; Bild. aus Indenharz, Abscheid. aus Schwerbenzol *G. Krämer, A. Spilker* **2** 2261; Derivv. d. —, Nitrir. *J. Dünkelsbühler* **3** 2895; Abscheid. aus polymerisirt. techn. Cumaron, bezw. aus Theer, Eig., Anal., Oxydat. *R. Stoermer, J. Boes* **3** 3016.

C_9H_{12} *i*-Propyl-benzol (Cumol), Isolir. von Hydrinden aus Roh-— *J. Moschner* **1** 737.

n-Propyl-benzol, Verh. gg. $AlCl_3$ *T. Estreicher* **1** 437.

Trimethyl-1.3.4-benzol (*ps*-Cumol), Bild. aus Phenyl-xylyl-äthan *G. Krämer, A. Spilker* **2** 2266.

Trimethyl-1.3.5-benzol (Mesitylen), Bild. bei d. Einw. von Natrium auf Brommesitylen u. Mesitylbromid *M. Weiler* **1** 336; Verh. bei d. Oxydat. *ders.* **1** 469; Sdp., Schmp. *A. Ladenburg, C. Krügel* **1** 638; Jodir. *A. Edinger, P. Goldberg* **3** 2881; Bromir. mittels Bromschwefel *dies.* **3** 2885; Nitrir. *E. Bamberger, A. Rising* **3** 3625.

C_9H_{16} Geraniolen, Ueberf. in *cyclo*-— *F. Tiemann, R. Schmidt* **3** 3711.

cyclo-Geraniolen, Bild., Eig., Oxydat. von α- u. β-— *F. Tiemann, R. Schmidt* **3** 3711.

i-Geraniolen, Bild., Eig., Anal. *F. Tiemann, H. Tigges* **1** 565.

9 II

C_9H_6O Truxon, Bild. aus Bromtruxon u. Dihydrotruxon, Eig., Anal., Mol.-Gew. *W. Manthey* **3** 3082.

$C_9H_6O_2$ Chromon, Bezeichn. d. Pheno-γ-pyrons als — *M. Bloch, St. v. Kostanecki* **1** 472; —-Derivv. vgl. Sachregister.

Cumarin, Einw. von Brom *H. Simonis, G. Wenzel* **1** 421; Beziffer. *dies.* **2** 2327; Verh. beim Schmelzen *B. Pawlewski* **3** 3730.

α,γ-Diketohydrinden, Bild. aus d. Nitrosit, bezw. α-Naphtochinon, Eig. *J. Schmidt* **1** 546; Bild. aus γ-Anilino- u. γ-Benzylamino-α-Indon, Eig., Anal., α,γ-Diphenylhydrazon

S. Schlossberg 2 2428; — -Derivv. d. Cochenillesäure *J. Landau* 2 2446; β-o-Tolyl-Derivat *P. Goldberg* 3 2820.

Pheno-γ-pyron, Bezeichn. als »Chromon« *M. Bloch, St. v. Kostanecki* 1 472.

Phenyl-propiolsäure, Elektr. Leitfähigk. *W. Manthey* 3 3084.

$C_9H_6O_3$ Cumarilsäure, Einw. von Brom *H. Simonis, G. Wenzel* 1 421; Beziffer. *dies.* 2 2827.

Methyl-4-phtalsäureanhydrid, Condensat. mit Brenzcatechin u. Hydrochinon *St. v. Niementowski* 2 1630.

$C_9H_6O_5$ Phtalonsäure, Bild. d. Imids aus Carbindigo. — Monamid (Phtalonaminsäure, o-Glyoxyl-benzamid), Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Isatinsäure *S. Gabriel, J. Colman* 1 999.

$C_9H_6O_6$ Trimesinsäure, Bild. bei d. Oxydat. von Tetramethyl-3.5.3'.5'-dibenzyl *M. Weiler* 1 341.

$C_9H_6N_4$ Naphtotrazol, Bild., Eig., Anal., Salze *W. Marckwald, E. Meyer* 2 1893.

C_9H_7N Chinolin, Doppelverbb. mit Tetrahydropyronoximen *P. Petrenko-Kritschenko* 1 745; Benzylderivv. d. — *L. Rügheimer* 2 1719 Anm.; Ueberf. in d. Jodmethylat *W. Marckwald, E. Meyer* 2 1884; Nitrir. von —-Alkyliumsalzen, Einw. von Jodalkylen *H. Decker* 2 2275; Jodir. *A. Edinger, A. Schumacher* 3 2887; Einw.: von Glycerin-α-chlorhydrin *A. Bienenthal* 3 3503; von Schwefel *A. Edinger* 3 3769. — Wismuthchlorid-Doppelsalz, Bild., Eig., Anal. *O. Hauser, L. Vanino* 2 2272.

i-Chinolin, Bild. von Derivv. d. — bei d. Einw. von Na-Alkoholaten auf Phtalylglycinester u. dessen Homologe, Darst. aus *i*-Carbostyril, bezw. Chlor-1-*i*-chinolin *S. Gabriel, J. Colman* 1 980, 985; *Py*-Benzylderivv. d. —, Einw. von Benzylalkohol *L. Rügheimer* 2 1719; Bild. von —-Derivv. aus Phtaliminoketonen *S. Gabriel, J. Colman* 2 2630; Jodir. *A. Edinger, A. Schumacher* 3 2889.

C_9H_7Cl *p*-Tolyl-chlor-acetylen, Bild., Eig., Anal. *F. Kunckell, F. Gotsch* 2 2656.

$C_9H_7Cl_3$ Methyl-1-chlor-2-α,β-dichlorstyrol, Bild., Eig., Anal. *F. Kunckell, F. Gotsch* 2 2657.

C_9H_8O Dihydrotruxon s. u. $C_{18}H_{16}O_2$.

Methyl-2-cumaron, Polymerisat., Bild. von Phenol aus — *R. Störmer, J. Boes* 3 3018.

$C_9H_8O_2$ Allozimmtsäure, Siede- u. Sublimations-Punkt im Vacuum *C. Liebermann, C. N. Rüber* 2 2400.

Methyl-4-cumaranon, Bild., Eig., Anal., Semicarbazon, Oxim, Oxybenzalverbb. *R. Störmer, F. Bartsch* 3 3181.

Methyl-5-cumaranon, Bild., Eig., Anal., Semicarbazon, Oxim, Oxybenzalverbb. *R. Störmer, F. Bartsch* 3 3180.

Methyl-6-cumaranon, Bild., Eig., Anal., Semicarbazon, Oxim, Oxybenzalverbb. *R. Störmer, F. Bartsch* 3 3179.

Zimmtsäure, Bild. aus *p*-Sulfozimmtsäure *F. J. Moore* 2 2014; Siede- u. Sublimations-Punkt im Vacuum *C. Liebermann, C. N. Ritter* 2 2400; Einw. von Diazomethan *H. v. Pechmann, E. Burkard* 3 3595. — Aethylester, Einw. von Benzylcyanid *E. Erlenmeyer jun.* 2 2006; Verh. gg. Na *A. Michael* 3 3765.

$C_9H_8O_3$ Acetophenon-*m*-carbonsäure, Bild., Eig., Anal., Methylester *H. Rupe, K. v. Majewski* 3 3408.

Benzoyl-essigsäure. — Aethylester, Bild. aus Benzalbis-benzoylessigsäureester *D. Vorländer* 3 3186. — Methylester, Einw. d. Na-Verb.: auf Dichlor-2.3-naphtochinon-1.4 *F. Michel* 2 2405; auf Dichlor-3.4-naphtochinon-1.2 *H. Hirsch* 2 2416; auf Brom-5-indon-7 *S. Schlossberg* 2 2431.

Brenzcatechino-*α*-oxypropionsäurelacton, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 2 1671.

o-Oxy-zimmtsäure (*o*-Cumarsäure), Ueberf. in Dibrom-1.5(*α*-)cumarin *H. Simonis, G. Wenzel* 2 1966.

Phenyl-äthylenoxyd-carbonsäure (*sog.* Phenyl-oxyacrylsäure), Bild. von Phenyl-brenztraubensäure aus — *E. Erlenmeyer jun.* 3 3001.

Phenyl-brenztraubensäure, Bild. aus Phenyl-äthylenoxyd-carbonsäure, Eig. *E. Erlenmeyer jun.* 3 3001.

$C_9H_8O_4$ Acetyl-benzoyl-hyperoxyd, Bild. aus Benzoyl-wasserstoffhyperoxyd u. Acetanhydrid, Eig. *A. Baeyer, V. Villiger* 2 1581.

Methyl-4-phtalsäure, Condensat. mit Brenzcatechin *St. v. Niementowski* 2 1631.

$C_9H_8O_5$ Methoxy-3-phtalsäure, Bild. aus *v*-*o*-Xylenol-methyläther *J. Moschner* 1 742.

Methoxy-4-phtalsäure, Bild. aus Methoxy-5-hydrinden u. aus *asymm.*-*o*-Xylenolmethyläther, Eig. *J. Moschner* 1 741.

$C_9H_8N_2$ *α*-Amino-chinolin, Bild. aus *α*-Hydrazino-chinolin, Eig., Anal. d. Au-Salzes *W. Marckwald, E. Meyer* 2 1894; Ueberf. in Chino-a:p-*α*-phenyl- u. Chino-a:p-*α*-methyl-Chinolin-*γ*-carbonsäure *C. Willgerodt, E. v. Neander* 3 2928.

p-Amino-chinolin, Ueberf. in Chino-p:a-*α*-phenyl- u. Chino-p:a-*α*-methyl-Chinolin-*γ*-carbonsäure *C. Willgerodt, S. Jablonski* 3 2918.

$C_9H_8Cl_2$ *p*-Methyl-*α*,*β*-dichlorstyrol, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in *p*-Tolyl-chlor-acetylen u. *p*-Tolyl-acetylen *F. Kunckell, F. Gotsch* 2 2655.

C_9H_9N *β*-Methyl-indol (Skatol), Isolir. aus Zibeth *H. Walbaum* 2 1904.

o-Tolylessigsäurenitril, Condensat. mit Phtalsäureanhydrid, Ueberf. in *o*-Tolylthiacetamid *P. Goldberg* 3 2823.

m-Xylylcyanid, Reduct. zu *β*-*m*-Tolyl-äthylamin *F. Sommer* 1 1079.

$C_9H_9N_3$ α-Chinolyl-hydrazin, Darst., Eig., Anal., Salze, Benzalverb., Einw. von Oxalester, K-Cyanat u. Phenylsenföl, Ueberf. in Naphtotrazol *W. Marckwald, E. Meyer* 2 1885.

$C_9H_{10}O$ Dimethyl-3.5-benzaldehyd, Bild. aus Mesitylbromid, Ueberf. in Tetramethyl-3.5.3'.5'-benzoin *M. Weiler* 1 341; Darst. dch. Oxydat von Mesitylen *ders.* 1 469.

Methyl-benzyl-keton, Condensat. mit Nitromalonaldehyd *H. B. Hill, W. J. Hale* 1 1241.

Oxy-5-hydrinden, Bild., Eig., Anal., Oxydat., Aether, Bromir. *J. Moschner* 1 739; Bild., Eig., Nitrir. *J. Dünkelsbühler* 3 2895.

α-Oxy-hydrinden (von A. Koenig), Erkenn. als Oxy-1-hydrinden *J. Moschner* 1 742.

$C_9H_{10}O_2$ *m*-Aethoxybenzaldehyd, Condensat.: mit Resacetophenon-monoäthyläther *B. v. Harpe, St. v. Kostanecki* 1 322; mit Chinacetophenon-monoäthyläther *J. Blumstein, St. v. Kostanecki* 2 1473.

o-Aethoxy-benzaldehyd (Aethylsalicylaldehyd), Condensat. mit Chinacetophenonmonoäthyläther *St. v. Kostanecki, A. Seifart* 2 2509.

Dimethyl-2.4-benzoësäure (*o,p*-Xylylsäure), Bild. aus Kyan-*m*-xylin *R. Scholl, W. Noerr* 1 1056.

Dimethyl-3.4-benzoësäure (*p*-Xylylsäure), Bild. aus Kyan-*o*-xylin *R. Scholl, W. Noerr* 1 1056.

Dimethyl-3.5-benzoësäure (Mesitylensäure), Bild.: bei d. Oxydat. von Tetramethyl-3.5.3'.5'-dibenzyl *M. Weiler* 1 341; bei d. Oxydat. d. Mesitylens *ders.* 1 469; aus Brom-5-xylol-1.3, Eig., Anal. *E. Fischer, A. Windaus* 2 1973; bei d. Nitrir. d. Mesitylens *E. Bamberger, A. Rising* 3 3625.

Hydrozimmtsäure, Bild. aus *p*-Sulfozimmtsäure *F. J. Moore* 2 2014. — Aethylester, Bild. aus α-Benzylacetessigsäureester *W. Dieckmann* 2 2682.

m-Methoxy-acetophenon, Bild., Eig., Anal. *H. Rupe, K. v. Majewski* 3 3407.

$C_9H_{10}O_3$ Aceto-*i*-vanillon, Bild. aus Luteolin-methyläther-4', Eig. *E. Pongerichten* 2 2336, 2342.

o-Aethoxy-benzoësäure (Aethyl-salicylsäure), Bild. aus Diäthoxy-2.2'- u. -3.2'-flavon, Verh. gg. Na-Aethylat *St. v. Kostanecki, A. Seifart* 2 2511. — Aethylester, Condensat.: mit Acetophenon *St. v. Kostanecki, J. Tambor* 1 332; mit *p*-Aethoxy-acetophenon *S. Grossmann, St. v. Kostanecki* 2 2515.

m-Kresoxy-essigsäure, Ueberf. in Methyl-5-cumaranon *R. Störmer, F. Bartsch* 3 3180.

o-Kresoxy-essigsäure, Ueberf. in Methyl-6-cumaranon *R. Störmer, F. Bartsch* 3 3179.

p-Kresoxy-essigsäure, Ueberf. in Methyl-4-cumaranon *R. Störmer, F. Bartsch* 3 3181.

o-Methoxyphenyl-essigsäure, Bild., Eig., Anal., Condensat.: mit *o*-Nitrobenzaldehyd *R. Pschorr, O. Wolfes, W. Buckow* 1 166; mit *v*-*o*-Nitracetvanillin *R. Pschorr* 1 178.

p-Methoxyphenyl-essigsäure, Bild., Eig., Condensat. mit *o*-Nitrobenzaldehyd. — Methylester, Bild., Eig., Anal. *R. Pschorr, O. Wolfes, W. Buckow* 1 172.

cis-Norcarandicarbonsäure-1.2-anhydrid, Bild., Eig., Anal., Mol.-Gew. *W. Braren, E. Buchner* 3 3456.

α-Phenoxy-propionsäure, Bild., Eig., Anal., Aethylester, *p*-Phenetidid, Einw. von Phenolnatrium auf d. Ester, elektr. Leitfähigk., Nitrir. *C. A. Bischoff* 1 924.

β-Phenoxy-propionsäure, Bild., Eig., Anal., elektr. Leitfähigk. *C. A. Bischoff* 1 928.

Tropasäure, Racem. Natur d. *inact.* — *J. Schlossberg* 1 1086.

$C_9H_{10}O_4$ Aethylhydrochinon-carbonsäure, Bild. aus Diäthoxy-2.2'-flavon *St. v. Kostanecki, A. Seifart* 2 2511.

Aethylresorcylsäure, Bild. aus Diäthoxy-3.2'-flavon *St. v. Kostanecki, A. Seifart* 2 2511.

$C_9H_{10}O_5$ Furfuryl-bernsteinsäure, Bild., Eig., Anal., Diäthylester *S. S. Sandelin* 1 491.

$C_9H_{10}O_7$ α,β-Dimethyl-ketotetramethylen-α,β,γ-tricarbonsäure. — Triäthylester, Bild., Eig., Anal., Verseif. *A. Michael* 3 3756.

$C_9H_{10}N_2$ Aethyl-phenyl-cyanamid, Ueberf. in *asymm.*-Methyl-*i*-Aethylphenyl-harnstoff *J. Stieglitz, R. H. Mc Kee* 1 809; Bild. bei d. Einw. von Bromcyan auf Methyl-äthyl- u. Diäthyl-Anilin, Ueberf. in Aethyl-anilin *J. v. Braun* 2 1449; Bild. aus Diäthylanilin u. Bromcyan, Eig., Anal. *R. Scholl, W. Nörr* 2 1554.

$C_9H_{10}S_2$ *m*-Xylylen-methylenmercaptal, Bild., Eig., Anal. *A. Köta* 1 730.

o-Xylylen-methylenmercaptal, Bild., Eig., Anal. *A. Köta* 1 730.

p-Xylylen-methylenmercaptal, Bild., Eig., Anal. *A. Köta* 1 730.

$C_9H_{11}N$ *sec.* Aethyliden-*o*-toluidin s. u. $C_{18}H_{22}N_2$.

N-Methyl-dihydro-*i*-indol, Bild., Eig., Anal. d. Pt-Salzes *K. Fränkel* 3 2815.

Tetrahydrochinolin, Verh. d. Dämpfe gg. Tesla-Ströme *H. Kauffmann* 2 1731. — Benzoylverb., Einw. von Benzaldehyd *L. Rügheimer* 2 1719 Anm.

Tetrahydro-*i*-chinolin, Bild. aus Oxy-4-chlor-1-*i*-chinolin, Eig. *S. Gabriel, J. Colman* 1 988. — Benzoylverb., Einw. von Benzaldehyd *L. Rügheimer* 2 1719.

$C_9H_{11}Cl$ Chlor-*ps*-cumol, Bild. aus *ps*-Cumoldiazoniumchlorid *A. Hantzsch* 2 2535.

$C_9H_{11}Br$ Brom-*ps*-cumol, Bild. aus *ps*-Cumoldiazoniumbromid *A. Hantzsch* 2 2535, 2536.

Brom-mesitylen, Einw. von Natrium *M. Weiler* 1 334; Darst. mittels Bromschwefel, Eig., Anal. *A. Edinger, P. Goldberg* 3 2885.

Mesitylbromid, Einw. von Natrium *M. Weiler* 1 336.

$C_9H_{11}J$ Jod-mesitylen, Darst. mittels Jodschwefel, Eig., Anal. *A. Edinger, P. Goldberg* 3 2881.

$C_9H_{12}O$ Dimethyl-2.3-anisol (*v*-*o*-Xylenol-methyläther), Bild., Eig., Anal., Oxydat. zu Methoxy-3-phtalsäure *J. Moschner* 1 742.

Dimethyl-3.4-anisol (*asymm.*-*o*-Xylenol-methyläther), Bild., Eig., Anal., Oxydat. zu Methoxy-4-phtalsäure *J. Moschner* 1 743.

Trimethyl-2.4.5-phenol (*ps*-Cumenol), Bild. von — u. — -Acetat aus *ps*-Cumoldiazoniumhaloïden *A. Hantzsch* 2 2535, 2536. — Na-Salz, Verkett. mit α-Bromfettsäureestern *C. A. Bischoff* 1 1274.

Trimethyl-2.4.6-phenol (Mesitol), Bild. aus Mesitylchinol *E. Bamberger, A. Rising* 3 3641.

$C_9H_{12}O_2$ *o*-Methoxybenzylalkohol-methyläther, Bild., Eig., Anal. *R. Pschorr, O. Wolfes, W. Buckow* 1 165.

Trimethyl-2.4.6-chinol (Mesitylchinol), Darst., Eig., Anal., Mol.-Gew., Benzoyl-Verb., Umlager. in Cumohydrochinon, Ueberf. in Mesitol *E. Bamberger, A. Rising* 3 3636; vgl. *E. Bamberger* 3 3600.

Trimethyl-2.5.6-hydrochinon (Cumohydrochinon), Bild. aus Mesitylchinol; Eig., Anal. *E. Bamberger, A. Rising* 3 3641; vgl. *E. Bamberger* 3 3600.

$C_9H_{12}O_3$ Ketonsäure $C_9H_{12}O_3$, Bild. aus β-*cyclo*-Geraniumsäure, Eig., Anal., Semicarbazon *F. Tiemann, R. Schmidt* 3 3725.

i-Lauronsäure, Bezeichn. als *i*-Campholytonsäure *F. Tiemann, M. Kerschbaum, H. Tigges* 3 2936.

$C_9H_{12}O_4$ *cis*-Norcarandicarbonsäure-1.2, Bild., Eig., Anal., Aethylester, Anhydrid *W. Braren, E. Buchner* 3 3455.

$C_9H_{12}O_5$ Mesityloxyd-malonsäure. — Diäthylester, Bild., Eig., Anal. *H. Pauly, H. Lieck* 1 504.

$C_9H_{12}O_7$ α, α'-Dimethyl-acetondicarbonessigsäure. — Triäthylester, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in β, δ-Dimethyllävulinsäure *H. v. Pechmann* 3 3327, 3338.

$C_9H_{12}O_8$ α-Methyl-butan-α, β, γ, γ-tetracarbonsäure. — Tetraäthylester, Bild., Eig., Anal., Einw. von Na, Verseif. *A. Michael* 3 3763.

β-Methyl-butan-α, β, γ, γ-tetracarbonsäure. — Tetraäthylester, Bild., Eig., Anal., Einw. von Na *A. Michael* 3 3763.

Pentan-α, β, γ, γ-tetracarbonsäure. — Tetraäthyl-

ester, Bild., Eig., Anal., Verseif., Na-Verb. u. Einw. von Jodmethyl auf dies. *A. Michael* 3 3743.

$C_9H_{13}N$ Dimethyl-*m*-toluidin, Azoverbb. aus — *S. Samelson* 3 3479.

Methyl-äthyl-anilin, Verb. gg. Bromcyan *J. v. Braun* 2 1449.

Propyl-anilin, Bild. aus Propyl-phenyl-cyanamid, Eig., Anal. d. Chlorhydrats *J. v. Braun* 2 1450.

β-*m*-Tolyl-äthylamin, Bild., Eig., Anal., Salze, Harnstoff, Benzoylverb., Einw. von *o*-Xylylenbromid *F. Sommer* 1 1079.

Trimethyl-2.4.5-anilin (*ps*-Cumidin), Geschw. d. Diazotir. *M. Schümann* 1 529. — Acetylverb., Einw. von Chloracetylchlorid u. α-Brompropionylbromid + $AlCl_3$ *F. Kunckell* 2 2652.

Trimethyl-2.4.6-anilin (Mesidin), Bromir. *E. Fischer, A. Windaus* 2 1974; Bild. aus Mesityl-hydroxylamin, Ueberf. in Nitroso-mesitylen u. Rückbild. aus Letzt. *E. Bamberger, A. Rising* 3 3628, 3634. — Benzoylverb., Bild., Eig. *dies.* 3 3637.

$C_9H_{14}O$ Sabinenketon, Bild., Eig., Anal., Semicarbazon *F. W. Semmler* 2 1465.

$C_9H_{14}O_2$ Allocampholytische Säure s. γ-Lauronolsäure.

Campholacton, Bild. aus γ-Lauronolsäure, Eig., Anal., Ueberf. in Oxydihydrolauronolsäure *F. Tiemann, M. Kerschbaum, H. Tigges* 3 2946.

Campholytolacton, Bild., Eig., Anal. *F. Tiemann, M. Kerschbaum, H. Tigges* 3 2938.

α-Campholytsäure (*cis-trans*-campholytische Säure), Constitut. *W. A. Noyes* 1 57; Constitut., Bild., Eig., Anal., Oxydat. *F. Tiemann, M. Kerschbaum, H. Tigges* 3 2936.

β-Campholytsäure (*cis*-campholytische Säure, camphotetische Säure, *i*-Lauronolsäure), Constitut. *W. A. Noyes* 1 55; Bild. aus Oxydihydrocampholytsäure, Constitut. *F. Tiemann, M. Kerschbaum, H. Tigges* 3 2937.

Camphotetische Säure, Bezeichn. als β-Campholytsäure *F. Tiemann, M. Kerschbaum, H. Tigges* 3 2936.

γ-Lauronolsäure (Allocampholytsäure), Bild., Eig., Anal., opt. Verh., Umlager. in Campholacton, Ca-Salz, Einw. von Brom, Oxydat. *F. Tiemann, M. Kerschbaum, H. Tigges* 3 2945.

i-Lauronolsäure, Bezeichn. als β-Campholytsäure (s. d.) *F. Tiemann, M. Kerschbaum, H. Tigges* 3 2936.

Methoäthen-5-hexen-2-säure-6, Bild., Eig., Anal., Salze, Verb. gg. Brom *H. Rupe* 1 1138.

$C_9H_{14}O_3$ Ketonsäure $C_9H_{14}O_3$, Bild. aus Verbenon, Eig., Anal., Semicarbazon, Oxydat. zu Norpinsäure, Constitut. *M. Kerschbaum* 1 890.

$C_9H_{14}O_4$ *i*-Butyl-itaconsäure, Bild. aus *i*-Butyl-paraconsäure, Eig., Anal. *F. Fichter, C. Dreyfus* 2 1453.

i-Butyl-paraconsäure, Ueberf. in *i*-Butyl-itaconsäure *F. Fichter, C. Dreyfus* 2 1453.

Ketonsäure $C_9H_{14}O_4$, Bild. aus α-Campholytsäure, Eig., Anal., Constitut. *F. Tiemann, M. Kerschbaum, H. Tigges* 3 2940.

α-Tanacetogendicarbonsäure, Bild. aus Sabinol, Eig., Constitut., Abbau zu γ,δ-Isocotensäure u. Isocotolacton *E. Fromm, W. Lischke* 1 1193, 1203; Constitut. *L. Tschugaeff* 3 3126 Anm.

$C_9H_{14}O_5$ α,α-Diäthyl-acetondicarbonsäure. — Diäthylester, Bild., Eig., Anal. *M. Conrad* 3 3438.

$C_9H_{14}O_6$ Camphoronsäure, Bild. aus Camphersäure u. Camphansäure, Constitut. *W. A. Noyes* 1 57.

i-Camphoronsäure, Bild. aus Dihydrocampholensäure, Eig., Anal. *F. Mahla, F. Tiemann* 2 1936; Constitut., Beziehung zur Pinonsäure *F. Tiemann, M. Kerschbaum* 2 2069.

Dimethyl-butan-α,γ,γ-tricarbonsäure. — Triäthylester, Bild., Eig., Anal. *A. Michael* 3 3748.

Methyl-äthyl-tricarballylsäure, Bild. u. Eig. stereoisom. — aus α-Methyl-pentan-tetracarbonsäureester *A. Michael* 3 3746.

β-Methyl-pentan-α,γ,γ-tricarbonsäure. — Triäthylester, Bild. aus Na-Aethylmalonsäureester u. Crotonsäureester, Verh. gg. Na u. Einw. von Jodmethyl auf d. Na-Verb. *A. Michael* 3 3732.

Säure $C_9H_{14}O_6$, Bild. aus d. Säure $C_{10}H_{16}O_5$ (aus Dihydrocampholensäure), Eig., Anal. *F. Mahla, F. Tiemann* 2 1934.

$C_9H_{15}N$ Dimethyl-2.6-hepten-5-nitril-1, Bild aus α- u. β-Camphernitrilsäure, Eig., Anal., Verseif., Oxydat. *F. Tiemann, M. Kerschbaum, G. Lemme* 3 2956.

$C_9H_{16}O_2$ Dimethyl-2.6-hepten-5-säure-1, Bild., Eig., Anal., Amid *F. Tiemann, M. Kerschbaum, G. Lemme* 3 2957.

$C_9H_{16}O_3$ Cinensäure, Bild., Eig., Anal., elektr. Leitfähigk. (Labhardt), Constitut., Salze, Ester, Einw. von HCl *H. Rupe* 1 1130.

Geronsäure, Bild. aus β-*cyclo*-Geraniolen, Anal. d. Semicarbazons *F. Tiemann, R. Schmidt* 3 3711.

i-Geronsäure (Dimethyl-4-heptanon-6-methylsäure-1), Bild. aus α-*cyclo*-Geraniolen, Anal. d. Semicarbazons *F. Tiemann, R. Schmidt* 3 3711; Bild. aus Dioxydihydro-, Ketooxydihydro-*cyclo*-Geraniumsäure u. β,β-Dimethyl-α-acetyl-adipinsäure, Anal. d. Semicarbazons *F. Tiemann, H. Tigges* 3 3717; Bild. aus α-Jonon, Anal. d. Semicarbazons *F. Tiemann, R. Schmidt* 3 3727.

Methoäthylol-5-hexen-2-säure-6, Bild., Eig., Anal., Salze, Ueberf. in Methoäthen-5-hexen-2-säure-6 *H. Rupe* 1 1136.

Oxy-dihydrocampholytsäure, Bild., Eig., Verh. bei d. Oxydat., Ueberf. in β-Campholytsäure, Constitut., Existenz in 2 Formen, Ba-Salz *F. Tiemann, M. Kerschbaum, H. Tigges* 3 2937.

Oxy-dihydrolauronolsäure, Bild. aus Campholacton, Eig., Anal. *F. Tiemann, M. Kerschbaum, H. Tigges* 3 2946.

$C_9H_{16}O_4$ Azelaïnsäure, Bild. aus ϑ-Undecylensäure, Eig., Anal. d. Ag-Salzes *F. Krafft, R. Seldis* 3 3573.

Dioxy-dihydrocampholytsäure, Bild., Eig., Anal. *F. Tiemann, M. Kerschbaum, H. Tigges* 3 2940.

Dioxy-dihydrolauronolsäure, Bild., Eig., Anal., Cu-Salz *F. Tiemann, M. Kerschbaum, H. Tigges* 3 2951.

Säure $C_9H_{16}O_4$, Bild. aus Terpenon, Eig., Oxydat. zu i-Propyl-bernsteinsäure *F. W. Semmler* 2 2458.

α,β,β-Trimethyl-adipinsäure, Bild. aus Trimethyl-2.3.3-hexansäure-1.2'.6, Ueberf. in Trimethyl-2.3.3-*cyclo*-pentanon *W. A. Noyes* 1 55.

$C_9H_{16}N_2$ Base $C_9H_{16}N_2$, Bild. aus β-Camphernitrilsäureamid, Eig., Anal. von Salzen, Verseif. zu Aminolauronolsäure *F. Tiemann, H. Tigges* 3 2963.

$C_9H_{18}O$ Nonyl-aldehyd, Isolir. aus deutschem Rosenöl, Eig., Anal., Oxydat. zu Pelargonsäure *H. Walbaum, K. Stephan* 2 2802.

$C_9H_{18}O_2$ Pelargonsäure, Bild. aus Nonylaldehyd, Eig., Anal. d. Ag-Salzes *H. Walbaum, K. Stephan* 2 2803.

$C_9H_{18}O_3$ Säure $C_9H_{18}O_3$, Bild. aus Aminolauronolsäure, Eig., Anal. *F. Tiemann, M. Kerschbaum, H. Tigges* 3 2945.

$C_9H_{18}O_6$ *trimol.* Acetonhyperoxyd, Bild., Eig., Mol.-Gew. *A. Baeyer, V. Villiger* 1 359; Bezeichn. als Triacetontriperoxyd *dies.* 2 2180.

$C_9H_{19}N$ Allyl-dipropyl-amin, Bild., Einw. von Bromcyan *J. v. Braun* 2 2733.

$C_9H_{21}N$ Tripropylamin, Einw. von H_2O_2, Bild. aus Tripropylamin-oxyd, Anal. d. Pikrats *L. Mamlock, R. Wolffenstein* 1 160; Verh. gg. Bromcyan, Eig., Anal. d. Bromhydrats *J. v. Braun* 2 1446; Einw. von Glycerin-α-chlorhydrin *A. Bienenthal* 3 3501.

9 III

$C_9H_3O_2Br_3$ Tribrom-1.3.5-cumarin, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Dibrom-cumarilsäure u. Ba-Dibrom-β-amino-cumarsäure-amid *H. Simonis, G. Wenzel* 1 422; Bild., Eig., Anal. *dies.* 2 2326.

$C_9H_3O_6N_3$ *symm.* Tricyan-trimethylen-tricarbonsäure. — Triäthylester, Bild., Eig., Anal., Mol.-Gew., Ueberf. in Trimethylentetracarbonsäure *G. Errera* 3 2979.

$C_9H_4OCl_2$ Dichlor-5,6-indon-7, Einw. von Methylenverbb. u. Aminen *Th. Lanser, F. Wiedermann* 2 2418.

$C_9H_4OBr_2$ Dibrom-5.6-indon-7, Einw. von Methylenverbb., Ueberf. in Tribenzoylenbenzol *Th. Lanser, F. Wiedermann* 2 2419; Bild. aus Brom-5-indon-7, Eig., Anal. *S. Schlossberg* 2 2427.

$C_9H_4O_2Br_2$ Dibrom-1.5(α-)cumarin, Darst. aus *o*-Cumarsäure *H. Simonis, G. Wenzel* 2 1966; Bild., Eig. *dies.* 2 2327.

Dibrom-3.5(β-)cumarin, Darst., Eig., Anal., Dibromid *H. Simonis, G. Wenzel* 2 1963.

β,β-Dibrom-α,γ-diketohydrinden, Bild. aus Brom-5-indon-7, Eig., Anal. *S. Schlossberg* 2 2427.

$C_9H_4O_2Br_4$ Dibrom-3.5(β-)cumarin-dibromid, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Dibrom-3.5-cumarilsäure *H. Simonis, G. Wenzel* 2 1965; Einw. von alkoh. Kali *dies.* 2 2326.

$C_9H_4O_2J_2$ β,β-Dijod-α,γ-diketohydrinden, Bild., Eig., Anal. *C. Liebermann, L. Flatow* 2 2434.

$C_9H_4O_3Br_2$ Dibrom-3.5-cumarilsäure, Bild. aus Tribrom-1.3.5-cumarin, Eig., Anal., Salze, Methylester, Ueberf. in Dibrom-3.5-cumaron *H. Simonis, G. Wenzel* 1 423; Bild. aus Dibrom-3.5-cumarindibromid, Eig., Anal. d. K-Salzes, Ueberf. in Dibrom-3.5-cumaron *dies.* 2 1965.

$C_9H_4O_5N_2$ α,γ-Diketohydrinden-nitrosit, Bild. aus α-Naphtochinon, Eig., Anal., Constitut., Ueberf. in Anhydrobisdiketohydrinden u. α,γ-Diketohydrinden, Bild. von Phtalsäureanhydrid aus — *J. Schmidt* 1 545.

$C_9H_4NJ_3$ Trijod-chinolin, Darst., Eig., Anal., Salze, Nitrir., Oxydat. *A. Edinger, A. Schumacher* 3 2887.

Trijod-*i*-chinolin, Bild., Eig., Anal., Salze, Jodmethylat, Nitrir. *A. Edinger, A. Schumacher* 3 2889.

C_9H_5OCl Chlor-truxon, Bild., Eig., Anal. *W. Manthey* 3 3085.

C_9H_5OBr (γ-)Brom-5-(α-)indon-7, Darst., Eig., Anal., Bromir., Ueberf. in β,β-Dibrom-α,γ-diketohydrinden, Einw. von Aminen, Phenylhydrazin u. Methylenverbb., Oxim *S. Schlossberg* 2 2426.

Brom-truxon, Ueberf. in Truxon u. Dihydrotruxon *W. Manthey* 3 3081.

$C_9H_5O_2Br$ Brom-5-(β)cumarin, Bild., Eig., Dibromid *H. Simonis, G. Wenzel* 2 2326.

$C_9H_5O_2Br_3$ Brom-5-(β)cumarindibromid, Bild., Eig., Anal., Einw. von alkoh. Kali *H. Simonis, G. Wenzel* 2 2327.

$C_9H_5O_3N$ Phtalonimid, Bild. aus Carbindigo, Eig., Anal., Ueberf. in Phtalon- u. Phtalonamin-Säure *S. Gabriel, J. Colman* 1 998.

$C_9H_5O_3Br$ Brom-5-cumarilsäure, Ueberf. in Brom-5(β-)cumaron *H. Simonis, G. Wenzel* 2 1966; Bild., Eig. *dies.* 2 2327.

$C_9H_5NCl_2$ Dichlor-1.4-*i*-chinolin, Bild., Eig., Anal., *S. Gabriel, J. Colman* 1 986.

$C_9H_5NJ_2$ Dijod-*i*-chinolin, Bild., Eig., Anal., Pt-Salz *A. Edinger, A. Schumacher* 3 2890.

$C_9H_6O_3N_2$ *o*-Oxy-*α*-nitro-chinolin, Bild. aus *o*-Amino-*α*-nitro-chinolin, Eig., Ueberf. in *o*-Oxy-chino-*α*:*p*-*α*-phenyl-chinolin-*γ*-carbonsäure *C. Willgerodt, E. v. Neander* 3 2933.

Phtalazonearbonsäure (Benzopyridazolon-carbonsäure-3), Darst., NH_4-Salz, Chlorid, Aethylester, Ueberf. in Phtalazon *K. Fränkel* 3 2808.

C_9H_6NCl *α*-Chlorchinolin, Einw. von Hydrazin *W. Marckwald, E. Meyer* 2 1885.

Chlor-1-*i*-chinolin, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in *i*-Chinolin *S. Gabriel, J. Colman* 1 985.

C_9H_6NJ *Hz*-*α*-Jod-*i*-chinolin, Verh. gg. Schwefelsäure *A. Edinger, A. Schumacher* 3 2886.

$C_9H_6N_2S$ *p*-Cyan-benzylrhodanid, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Benzylsulfid-*p*,*p*'-dicarbonsäure *N. Moses* 2 2623.

C_9H_7ON Anhydro-*α*-aminozimmtsäure. — Benzoylverb., Einw. von Ammoniak u. Aminen; Auffass. als *μ*-Phenyl-*β*-benzyliden-oxazolon *E. Erlenmeyer jun.* 2 2036.

i-Carbostyril, Bild. von Derivv. d. —: aus Phtaliminofettsäuren *S. Gabriel, J. Colman* 1 980; aus Phtaliminoketonen, aus Aceto-, bezw. Benzoyl-3-Oxy-4-— *dies.* 2 2630; aus d. Oxy-1-Verb., Eig, Anal., Verh. gg. $POCl_3$, Ueberf. in *i*-Chinolin *dies.* 1 985.

m-Cyan-acetophenon, Bild., Eig., Anal., Verseif. *H. Rupe, K. v. Majewski* 3 3407.

$C_9H_7O_2N$ Oxy-4-*i*-carbostyril, Bild. aus d. Carbonsäure-3, Eig., Anal., Ueberf. in *i*-Carbostyril, Einw. von $POCl_3$ *S. Gabriel, J. Colman* 1 985; Oxydat. zu Carbindigo *dies.* 1 996. — *N*-Acetylverb., Bild., Eig., Anal. *dies.* 2 2632.

$C_9H_7O_2N_3$ *o*-Amino-*α*-nitro-chinolin, Ueberf. in *o*-Oxy-*α*-amino-chinolin *C. Willgerodt, E. v. Neander* 3 2932.

$C_9H_7O_3N_7$ *α*,*α*'-Lutidin-*β*,*β*'-dicarbonsäurediazid, Bild., Eig., Ueberf. in *β*,*β*'-Diurethyl-*α*,*α*'-lutidin *E. Mohr* 1 1117.

$C_9H_7O_2Cl$ *α*-Chlor-allozimmtsäure, Ueberf. in Chlortruxon *W. Manthey* 3 3085.

$C_9H_7O_2Br$ *α*-Brom-allozimmtsäure, Ueberf. in Bromtruxon *W. Manthey* 3 3091.

$C_9H_7O_3N$ Indoxylsäure. — Anilid, Bild. aus Anilestern d. Phenylglycin-*o*-carbonsäure, Ueberf. in Indigo *D. Vorländer, H. Weissbrenner* 1 555.

$C_9H_7O_3N_3$ Phenyl-1-acitriazol-5-carbonsäure-4. — Amid, Bild., Eig., Ueberf. in Phenyl-1-oxy-5-triazol *H. Rupe, H. Labhardt* 1 239.

Phenyl-1-oxy-5-triazol-carbonsäure-3, Bild. aus Methyl-3-phenyl-1-oxy-5-triazol, Eig. *H. Rupe, H. Labhardt* 1 239.

$C_9H_7O_4N$ Phtalonaminsäure, s. $C_9H_6O_5$, Phtalonsäure.

C_9H_7NBr *α*-Amino-*o*-brom-chinolin, Ueberf. in *o*-Brom-chino-*α*:*p*-*α*-phenyl-chinolin-*γ*-carbonsäure *C. Willgerodt, E. v. Neander* 3 2932.

	p-Amino-*o*-brom-chinolin, Ueberf. in *o*-Brom-chino-*p*:*a*-*a*-phenyl-chinolin-*γ*-carbonsäure *C. Willgerodt, S. Jablonski* 3 2923.
$C_9H_9OCl_3$	Chlormethyl-*o*-chlortolyl-keton, Einw. von PCl_5 *F. Kunckell, F. Gotsch* 2 2657.
	p-Methoxy-*α*,*β*-dichlor-styrol, Bild., Eig., Anal. *F. Kunckell, K. Eras* 3 3265.
$C_9H_8O_2N_2$	Cyan-phenyl-aminoessigsäure. — Aethylester, Bild., Eig., Anal. *W. Traube, E. v. Wedelstädt* 1 1386.
	Methyl-3-phenyl-1-oxybiazolon, Bild., Eig. *H. Rupe, H. Labhardt* 1 237.
	γ-Phenyl-hydantoïn, Darst., Eig., Anal. *A. Mouneyrat* 2 2394.
$C_9H_8O_3Cl_2$	*α*-Dichlor-2.4-phenoxy-propionsäure, Bild., Eig., Anal., Aethylester *C. A. Bischoff* 2 1604.
$C_9H_8O_5N_4$	Pyrazol-dimethylen-dinitrophenol, Bild., Eig., Anal. *H. v. Pechmann* 1 630.
$C_9H_8O_6S$	*p*-Sulfozimmtsäure, Einw. von Al-Amalgam *F. J. Moore* 2 2014.
C_9H_9ON	*o*-Methoxy-benzylcyanid, Bild., Eig., Anal., Verseif. *R. Pschorr, O. Wolfes, W. Buckow* 1 166.
	p-Methoxy-benzylcyanid, Darst., Eig., Verseif. *R. Pschorr, O. Wolfes, W. Buckow* 1 171.
$C_9H_9ON_3$	Methyl-3-phenyl-1-oxy-5-triazol, Bild. aus d. Carbonsäureamid-4, Eig., Anal., Oxydat. zu Phenyl-1-oxy-5-triazol-carbonsäure-3 *H. Rupe, H. Labhardt* 1 238.
C_9H_9OCl	Chlormethyl-*p*-tolyl-keton, Einw. von PCl_5 *F. Kunckell, F. Gotsch* 2 2655.
$C_9H_9O_2N$	*α*-Amino-zimmtsäure. — Benzoylverb., Einw. von Ammoniak u. Aminen auf d. Anhydrid d. —, Auffass. d. Letzt. als *μ*-Phenyl-*β*-benzyliden-oxazolon; Bild., Eig., Anal. d. Amids, Anilids u. Piperidids, Ueberf. d. Amids in *μ*-Phenyl-*β*-benzyliden-imidazolon *F. Erlenmeyer jun.* 2 2036.
	α-Methyl-Phen-*β*-morpholon, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 1 930, 2 1593.
$C_9H_9O_4N_3$	*m*-Nitrobenzal-acet-aldazin, Bild., Eig., Anal. *Th. Curtius, A. Lublin* 2 2462.
	o-Nitrobenzal-acet-aldazin, Bild., Eig., *Th. Curtius, A. Lublin* 2 2464.
	p-Nitrobenzal-acet-aldazin, Bild., Eig., Anal. *Th. Curtius, A. Lublin* 2 2465.
	Phenylpyrazol-Methyläther, Bild., Eig., Anal. *M. Busch, C. Heinrichs* 1 463.
$C_9H_9O_2Cl$	*p*-Chloracetyl-anisol, Ueberf. in *p*-Methoxy-*α*,*β*-dichlor-styrol *F. Kunckell, K. Eras* 3 3264.
$C_9H_9O_2N$	Hippursäure s. $C_2H_5O_2N$, Aminoessigsäure, Benzoylverb. d. —.

	Malonanilidsäure, s. $C_3H_4O_4$, Malonsäure, Monoanilid d. —.
	Nitro-oxy-5-hydrinden, Bild., Eig., Anal., Reduct. *J. Dünkelsbühler* 3 2895.
	α-Oximino-hydrozimmtsäure. — Aethylester, Bild. aus α-Benzyl-acetessigester, Eig., Anal. *W. Dieckmann, A. Groeneveld* 1 600 Anm.
$C_9H_9O_4N$	α,α'-Lutidin-β,β'-dicarbonsäure. — Diäthylester, Sdp., Einw. von Hydrazin *E. Mohr* 1 1114.
	Phenylglycin-*o*-carbonsäure, Bild., Eig., Anal. isom. Estersäuren d. —, Ueberf. in Anilinoessigsäure *D. Vorländer, R. v. Schilling* 1 553; Einw. von NH_3 u. Anilin, Bild., Eig., Anal. d. Amidäthylesters, Diamids, d. Anilsäure u. ihrer Ester, Ueberf. ders. in Indoxylsäurederivv. u. Indigo *D. Vorländer, H. Weissbrenner* 1 555; Acetylir. d. —, Bild., Eig., Anal. d. N-Acetyl- — u. ihres Diäthylesters, Ueberf. ders. in Indoxyl, bezw. Indigo *dies.* 1 556; Bild., Eig., Anal., Constitut. von Estern d. Acylphenylglycin-*o*-carbonsäuren *D. Vorländer, W. Meusel* 3 3183.
$C_9H_9O_5N$	α-*m*-Nitrophenoxy-propionsäure, Bild., Eig., Anal., Aethylester *C. A. Bischoff* 2 1598.
	α-*o*-Nitrophenoxy-propionsäure, Bild., Eig., Anal., Aethylester, Reduct. zu Methyl-phenmorpholon *C. A. Bischoff* 2 1598.
	α-*p*-Nitrophenoxy-propionsäure, Bild., Eig., Anal., Aethylester *C. A. Bischoff* 2 1600.
	v-*o*-Nitro-2-vanillinmethyläther, Schmp., Condensat. mit Phenylessigsäure *R. Pschorr, C. Sumuleanu* 2 1816.
	symm. Nitro-6-vanillinmethyläther, Condensat. mit Phenylessigsäure *R. Pschorr, W. Buckow* 2 1829.
$C_9H_9O_7N_3$	Trimethylen-pikrinsäure. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal. *H. v. Pechmann* 1 629.
$C_9H_9O_7N_3$	Pyrazolin-dimethylenpikrinsäure. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Pyrazol-dimethylendinitrophenol *H. v. Pechmann* 1 629.
$C_9H_9N_2Br$	Phenyl-bromäthyl-cyanamid, Bild., Eig., Anal. *W. Traube, E. v. Wedelstädt* 1 1384.
$C_9H_{10}ON_2$	*N*-Phenyl-Aethylen-*ps*-harnstoff, Bild. aus *symm.* Phenyl-β-bromäthyl-harnstoff, Eig., Anal., Pikrat *E. Menne* 1 658.
$C_9H_{10}OS$	*o*-Tolyl-thioessigsäure. — Amid, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in μ-*o*-Xylyl- u. α-Methyl-μ-*o*-xylyl-Thiazolin *P. Goldberg* 3 2823.
$C_9H_{10}O_2N_4$	Phenylnitrazin-*O*-Methyläther, Bild., Eig., Anal., Einw. von N_2O_3 *M. Busch, C. Heinrichs* 1 462.
$C_9H_{10}O_3N_2$	Phenylureïdo-essigsäure, Ueberf. in γ-Phenyl-hydantoïn *A. Mouneyrat* 2 2394.

$C_9H_{10}O_3S$ Hydrinden-sulfosäure-5, Bild. aus Roh-Cumol, Trenn. von *ps*-Cumolsulfosäure, Eig., Anal. d. Na-Salzes, Ueberf. in Hydrinden u. Oxy-5-hydrinden, Constitut., Eig. d. Chlorids u. Amids, Oxydat. zu Sulfo-4-phtalsäure *J. Moschner* 1 737.

Schwefelsäure-hydrindenester, Bild., Eig., Anal. d. Ba-Salzes *G. Krämer, A. Spilker* 2 2260.

$C_9H_{10}O_4N_2$ Dimethylmethylen-di-cyanessigsäure. — Diäthylester, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in β,β-Dimethyl-glutarsäure *G. Komppa* 3 3534.

$C_9H_{10}N_2S$ N-Phenyl-Aethylen-*ps*-thioharnstoff, Bild., Eig., Anal., Salze, Methylir., Verb. mit Phenylsenföl *E. Menne* 1 659.

$C_9H_{11}ON$ Aethyl-formanilid, Bild. aus Phenylformimidoäthyläther, Ueberf. in Aethylacetanilid *W. Wislicenus, M. Goldschmidt* 2 1471.

Amino-oxy-5-hydrinden, Bild., Eig., Anal. *J. Dünkelsbühler* 3 2896.

p-Amino-propiophenon, Darst., Eig., Anal., Acetylverb., Salze, Einw. von Chlorkohlensäureester, Cyansäure u. Phosgen *F. Kunckell* 2 2642.

Formyl-*p*-xylidin, Bromir. *E. Fischer, A. Windaus* 2 1974.

Nitroso-mesitylen, Bild. aus Mesitylhydroxylamin, Eig. *E. Bamberger* 1 115; vgl. *E. Bamberger, F. Brady* 1 274; Bild. aus Mesitylhydroxylamin, Darst. aus Mesidin, Eig., krystallograph. Untersuch. (Grubenmann), Anal., Mol.-Gew., Zers. dch. Wasser *E. Bamberger, A. Rising* 3 3628, 3632.

Phenyl-formimidoäthyläther, Umlager. in Aethylformanilid *W. Wislicenus, M. Goldschmidt* 2 1471.

$C_9H_{11}ON_3$ Anhydrid d. Dimethyl-2.4-chinol-semicarbazons, Bild., Eig., Anal. *E. Bamberger, F. Brady* 3 3057; vgl. *E. Bamberger* 3 3620.

Phenyl-methoxy-äthenyl-*cyclo*-triazan, Bild., Eig., Anal., Reduct. *H. Voswinckel* 3 2795.

$C_9H_{11}O_2N$ α-Amino-hydrozimmtsäure (*racem.* Phenylalanin). — Benzoylverb., Darst., Eig., Spalt. *E. Fischer, A. Mouneyrat* 2 2383.

Methyl-2-amino-5-ω-oxy-acetophenon. — *N*-Acetylverb., Bild., Eig., Anal. d. *O*-Acetyl- u. Benzoyl-Verb. *F. Kunckell* 2 2650.

Nitro-mesitylen, Darst., Ueberf. in Mesitylhydroxylamin u. Rückbild. aus Letzt., Bild. aus Nitroso-mesitylen *E. Bamberger, A. Rising* 3 3625, 3634.

d-Phenyl-alanin, Bild., Eig., Anal., Benzoylverb., Verb. mit Phenyl-*i*-cyanat *E. Fischer, A. Mouneyrat* 2 2384.

l-Phenylalanin, Bild., Eig. d. Benzoylverb. *E. Fischer, A. Mouneyrat* 2 2386.

m-Xylyl-nitro-methan (ω-Nitro-mesitylen), Bild. bei d. Nitrir. d. Mesitylens *E. Bamberger, A. Rising* 3 3625.

$C_9H_{11}O_3N$ *p*-Aminophenoxy-propionsäure, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 1 931.

o-Oxyphenyl-urethan, Bild. aus *o*-Nitro- u. *o*-Amino-Phenyl-äthylcarbonat, Constitut., Benzoyl- u. *m*-Nitrobenzoyl-Derivat, Einw. von Diazomethan *J. H. Ransom* 1 199, 202.

$C_9H_{12}ON_2$ *ps*-Cumoldiazohydroxyd. — Jodid, Bild., Eig., Anal. *A. Hantzsch* 2 2182.

ps-Cumol-diazoniumhydroxyd, Elektr. Leitfähigk., *A. Eyler, A. Hantzsch* 2 2148; Ueberf. d. Bromids in *syn*-Diazopseudocumolkalium *A. Hantzsch* 2 2160; Zersetzungsgeschw. d. Salze: deh. Wasser, Eisessig, Alkohole u. Jodkalium *A. Hantzsch* 2 2532, 2535, 2541; deh. Cuprobaloide, Bild. von Azo-*ps*-cumol aus — *A. Hantzsch, J. W. Blagden* 2 2550, 2555.

syn-Diazo-*ps*-cumol. — K-Salz, Bild. aus *ps*-Cumoldiazoniumhydroxyd, Eig., Anal. *A. Hantzsch* 2 2160.

Imino-Aethyl-phenyl-carbaminsäure. — Methylester, s. u. $C_{10}H_{14}ON_2$, *asymm.*-Methyl-*i*-äthyl-phenylharnstoff.

Mesitylen-diazohydroxyd. — Jodid, Bild., Eig., Anal. *A. Hantzsch* 2 2182.

β-Propionyl-phenylhydrazin, Einw. von Harnstoffchlorid *H. Rupe, H. Labhardt* 1 240.

m-Xylylharnstoff (*m*-Tolubenzylharnstoff), Bild., Eig., Anal., Spalt. *F. Sommer* 1 1076.

$C_9H_{12}O_3N_4$ Diäthyl-9,?-harnsäure, Bild., Eig., Anal. *C. F. Armstrong* 2 2311.

$C_9H_{12}O_3S$ *ps*-Cumolsulfosäure, Trenn. von Hydrinden-5-sulfosäure *J. Moschner* 1 737.

$C_9H_{12}NBr$ Trimethyl-1.3.5-amino-2-brom-4-benzol (Brommesidin), Bild., Eig., Anal. *E. Fischer, A. Windaus* 2 1974.

$C_9H_{13}ON$ Mesityl-hydroxylamin, Verh. d. wss. Lsg. gg. d. Luftsauerstoff, Eig. *E. Bamberger* 1 114; vgl. *E. Bamberger, F. Brady* 1 274; Darst., Eig., Anal., Selbstzers., Einw. von Wasser, Alkalien, Schwefelsäure, Phenyl-*i*-cyanat u. Aldehyden, Verh. gg. Diazobenzolchlorid *E. Bamberger, A. Rising* 3 3626; Ueberf. in Mesitylchinol *dies.* 3 3636.

$C_9H_{13}O_2N$ Oxymethylen-tropinon, Darst., Eig., Anal., Mol.-Gew., Pikrat, Anilid, Einw. von Hydroxylamin *R. Willstätter, F. Iglauer* 1 359.

$C_9H_{13}O_2N_3$ α,α'-Lutidin-β,β-dicarbonsäuredihydrazid, Bild., Eig., Anal., Chlorhydrat, Aceton- u. Benzaldehyd-Verb., Ueberf. in d. Azid *E. Mohr* 1 1115.

$C_9H_{13}O_2Br$ Brom-campholacton, Bild., Eig., Anal. *F. Tiemann, M. Kerschbaum, H. Tigges* 3 2948.

$C_9H_{13}O_4N$ Nitro-campholacton, Bild. aus Lauronolsäure, Eig., Anal. *F. Tiemann, M. Kerschbaum, H. Tigges* 3 2949.

$C_9H_{14}O_2N_2$ Hydroxylamid d. Oxymethylentropinons, Bild., Eig., Anal. d. Chlorhydrats *R. Willstätter, F. Iglauer* 1 364.

$C_9H_{14}O_2Br_2$ Dibrom-dihydrolauronolsäure, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Bromcampholacton *F. Tiemann, M. Kerschbaum, H. Tigges* 3 2947.

$C_9H_{14}O_3N_4$ Carnosin, Isolir. aus Fleischextract, Anal. d. Nitrats u. Cu-Salzes *W. Gulewitsch, S. Amiradžibi* 2 1902.

$C_9H_{15}ON$ Amino-dihydrocampholytsäureanhydrid, Bild. aus d. Säure $C_{10}H_{18}O_3N_2$ (aus β-Camphernitrilsäureamid), Eig., Anal. *F. Tiemann, H. Tigges* 3 2964.

Amino-dihydrolauronolsäureanhydrid, Bild. aus d. Säure $C_{10}H_{18}O_3N_2$ (aus α-Camphernitrilsäureamid), Eig. *F. Tiemann, H. Tigges* 3 2965.

Trimethyl-phenyl-ammoniumhydroxyd, Leitfähigk. *A. Hantzsch, G. Oswald* 1 316. — Bromid, Bild. bei d. Einw. von Bromcyan auf Dimethylanilin, Eig., Anal. *J. v. Braun* 2 1448; Bild. aus Dimethylanilin u. Bromcyan, Eig., Anal. *R. Scholl, W. Nörr* 2 1553.

$C_9H_{15}O_2N$ α,α'-Tetramethyl-pyrrolin-β-carbonsäure, Darst. substituirt. Amide d. —, Bild. aus Letat., Anal. d. Chlorhydrats *H. Pauly, C. Boehm* 1 920.

$C_9H_{15}O_3N$ Ecgonin, Bild. von Tropinon aus — *R. Willstätter, A. Bode* 1 415.

α-Methyl-*N*-β,γ-dioxypropyl-pyridiniumhydroxyd. — Chlorid (α-Picolin-glycerin-α-chlorhydrin), Bild., Eig., Anal. d. Pt-Salzes *A. Bienenthal* 3 3505.

$C_9H_{15}O_3N_3$ *i*-Butyl-5-oxy-3-triazol-propionsäure-1, Bild., Eig., Anal. *J. R. Bailey, S. F. Acree* 2 1536.

$C_9H_{17}O_2N$ Amino-dihydrocampholytsäure, Einw. von N_2O_3 *F. Tiemann, M. Kerschbaum, H. Tigges* 3 2937.

Amino-dihydrolauronolsäure, Einw. von N_2O_3 *F. Tiemann, M. Kerschbaum, H. Tigges* 3 2945; Bild. aus d. Base $C_9H_{16}N_2$ (aus β-Camphernitrilsäureamid), Eig., Anal. d. Chlorhydrats *F. Tiemann, H. Tigges* 3 2963.

$C_9H_{17}O_3Cl$ Methoäthylol-5-chlor-2-hexansäure-6. — Aethylester, Bild., Eig., Anal. *H. Rupe* 1 1136.

$C_9H_{17}O_4N_3$ α-*i*-Valerylsemicarbazino-propionsäure. — Aethylester, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in *i*-Butyl-5-oxy-3-triazol-propionsäure-1 *J. R. Bailey, S. F. Acree* 2 1536.

$C_9H_{18}OS_2$ Dithioäthyl-2.2-pentanon-3 (Acetyl-propionyl-mercaptol), Bild., Eig., Oxydat. *Th. Posner* 3 2988.

$C_9H_{18}O_5S_2$ Diäthylsulfon-2.2-pentanon-3 (Acetyl-propionyl-disulfon), Bild., Eig., Anal. *Th. Posner* 3 2988.

$C_9H_{21}ON$ *N*-Dimethyl-α-äthyl-piperidiniumhydroxyd. — Chlorid, Bild., Eig., Pt- u. Au-Salz *A. Lipp* 3 3517.

Tripropylaminoxyd, Bild., Eig., Anal. d. Pikrats, Zers. beim Destillir. *L. Mannlock, R. Wolffenstein* 1 160.

$C_9H_{21}O_3N$ Methyl-β,γ-dioxypropyl-piperidiniumhydroxyd, Bild., Eig., Anal. von Salzen *A. Bienenthal* 3 3502.

$C_9H_{22}OS$ Methyl-äthyl-hexyl-sulfiniumhydroxyd. — Chlorid, Bild., Eig., Anal., krystallograph. Untersuch. d. $PtCl_4$- u. $HgCl_2$-Doppelsalzes *D. Stroemholm* 1 832.

Methyl-di-*i*-butyl-sulfiniumhydroxyd. — Chlorid, Bild., Eig., Anal. d. Pt-Doppelsalzes *D. Stroemholm* 1 834.

$C_9H_{22}O_3S$ Methyl-äthyl-acetalyl-sulfiniumhydroxyd. — Chlorid, Bild., Eig., Anal., krystallograph. Untersuch. d. Pt-Doppelsalzes *D. Stroemholm* 1 838.

$C_9H_{23}O_3N$ Triäthyl-β,γ-dioxypropyl-ammoniumhydroxyd, Bild., Eig., Anal. von Salzen *A. Bienenthal* 3 3500.

9 IV

$C_9H_3O_9N_3J_2$ Nitro-trijod-chinolin, Bild., Eig., Anal. *A. Edinger, A. Schumacher* 3 2889.

$C_9H_4O_9N_3J_2$ Nitro-dijod-chinolin, Bild., Eig., Anal. *A. Edinger, A. Schumacher* 3 2888, 2892.

Nitro-dijod-*i*-chinolin, Bild., Eig., Anal. *A. Edinger, A. Schumacher* 3 2890.

C_9H_6ONCl Oxy-4-chlor-1-*i*-chinolin, Bild., Eig., Anal., Methyläther, Ueberf. in Tetrahydro-*i*-chinolin *S. Gabriel, J. Colman* 1 987.

$C_9H_7ON_3S_2$ Furyl-4-dicyan-2.6-dihydroazdithin, Bild., Eig., Anal. *G. Hellsing* 2 1777.

$C_9H_7O_3NBr_2$ *Bz*-Dibrom-β-amino-cumarsäure. — Amid, Bild., Eig., Anal. *H. Simonis, G. Wenzel* 1 425.

$C_9H_8O_2N_4S$ Phenyl-diazopyrithiazinon, Bild., Eig., Anal. *C. Harries, E. Klamt* 1 1158.

C_9H_8NBrS μ-*p*-Bromphenyl-thiazolin, Bild., Eig., Anal., Salze *F. Saulmann* 2 2637.

$C_9H_9ON_3S$ Phenyl-amino-pyrithiazinon, Bild., Eig., Anal., Chlorhydrat, K-Salz, Diazotir. *C. Harries, E. Klamt* 1 1155.

$C_9H_9O_3N_2Cl$ Methyl-2-amino-5-nitro-ω-chlor-acetophenon. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal. *F. Kunckell* 2 2650.

$C_9H_{10}ONCl$ ω-Chloracetyl-*o*-toluidin. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal., Oxydat., Umsetz. mit K-Acetat u. -Benzoat *F. Kunckell* 2 2649.

Methyl-2-amino-5-ω-chloracetophenon, Bild., Eig., Anal., Acetylverb., Nitrir. *F. Kunckell* 2 2649.

Methyl-3-amino-6-ω-chloracetophenon, Bild., Eig., Anal., Acetylverb. u. Ueberf. ders. in p,p'-Dimethylindigo *F. Kunckell* 2 2647.

$C_9H_{10}ONBr$ Formyl-brom-5-*p*-xylidin, Bild., Eig., Verseif. *E. Fischer, A. Windaus* 2 1975.

$C_9H_{10}O_5N_2S$ μ-Imino-thiazolin-β-*i*-butter-α-keto-carbonsäure (od. μ-Imino-thiazolin-β-carbon-α-keto-dimethylmalonsäure). — Dimethylester, Bild., Eig., Anal. *M. Conrad* 3 3437.

$C_9H_{11}ON_2Br$ *symm.* Phenyl-β-bromäthyl-harnstoff, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in *N*-Phenyl-äthylen-*ps*-harnstoff *E. Menne* 1 658.

$C_9H_{11}O_2N_3S$ Anilimino-carbamino-thioglykolsäure, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Phenyl-amino-pyrithiazinon *C. Harries, E. Klamt* 1 1154.

$C_9H_{15}ONBr_2$ Dibrom-triacetonamin, Einw. von Aminen *H. Pauly, C. Böhm* 1 919.

$C_9H_{24}N_9S_3Cr$ Triäthylendiamin-chromrhodanid, Ueberf. in Dirhodanatodiäthylendiaminchromirhodanid *P. Pfeiffer* 2 2690.

— 9 V —

$C_9H_6O_3NJ_2S$ Dijod-*i*-chinolin-sulfosäure, Bild., Eig., Anal. *A. Edinger, A. Schumacher* 3 2886.

$C_9H_{10}ON_2ClBr$ β-Oxy-α-chlor-propionaldehyd-*p*-bromphenylhydrazon, Bild., Eig., Anal. *A. Wohl, C. Neuberg* 3 3103.

C_{10}-Gruppe.

$C_{10}H_8$ Naphtalin, Verh. d. Dämpfe gg. Tesla-Ströme *H. Kauffmann* 2 1729; Berechn. d. Zahl isom. —-Derivv. *H. Rey* 2 1910; Isomeriezahlen beim — *H. Kauffmann* 2 2131; Jodir. *A. Edinger, P. Goldberg* 3 2882; Bromir. mittels Bromschwefel *dies.* 3 2885.

$C_{10}H_{10}$ *p*-Aethylphenyl-acetylen, Bild., Eig., Anal. *F. Kunckell, R. Koritsky* 3 3261.

α-Methyl-inden, Bild., Eig., Anal., Farbreact. *W. Marckwald* 2 1505.

Phenyl-4-butadiën-1.3, Bild., Eig., Tetrabromid *C. Liebermann, C. N. Riiber* 2 2401.

$C_{10}H_{14}$ *sec.* Butyl-benzol, Bild. aus Benzol, *prim.* u. *sec.* Butylchlorid + $AlCl_3$, Eig., Sulfurir. *T. Estreicher* 1 439.

Methyl-1-*i*-propyl-4-benzol (*p*-Cymol), Schmp. *A. Ladenburg, C. Krügel* 1 638; Bild. aus Sabinol, Eig., Anal., Verh. im Thierkörper (Hildebrandt) *E. Fromm, W. Lischke* 1 1198, 1208; Bild. aus Sabinol, Eig., Anal. *F. W. Semmler* 2 1463; Bild. aus Harzöl *G. Krämer, A. Spilker* 2 2267; Bild. bei d. Darst. d. Sulfitcellulose aus Tannenholz, Eig., Anal., Sulfonir. *P. Klason* 2 2343; Jodir. *A. Edinger, P. Goldberg* 3 2882.

Tetramethyl-1.2.4.5-benzol (Durol), Jodir. *A. Edinger, P. Goldberg* 3 2881; Bromir. mittels Bromschwefel *dies.* 3 2885.

$C_{10}H_{16}$ Bornylen, Bild., Eig., Anal., Oxydat. zu *act.* Camphersäure, Constitut. *G. Wagner, W. Brykner* 2 2122.

i-Bornylen, Bild., Constitut. *G. Wagner, W. Brykner* 2 2124.

Camphen, Constitut., Einw. von Brom, HBr u. HCl, Anlager. von Alkohol *F. W. Semmler* 3 3420.

d-Limonen, Ortho- u. Pseudo-Form d. — *F. W. Semmler* 2 1457.

[*d* + *l*]-Limonen (Dipenten), Constitut. *F. W. Semmler* 2 1457.

l-Limonen, Bild. aus *d*-Carvon, bezw. Dihydrocarvylxanthogensäuremethylester, Eig., Anal. d. Tetrabromids *L. Tschugaeff* 1 735.

Nopinen, Ident. mit Pseudo-Pinen *F. W. Semmler* 2 1458.

d-Pinen, Anlager. von HJ *O. Aschan* 1 1009.

l-Pinen, Absorpt. von Sauerstoff *C. Engler* 1 1003; Ortho- u. Pseudo-Form d. —, Ident. d. Nopinens mit letzt. *F. W. Semmler* 2 1457; Bild. aus Bornyljodid u. Phenolkalium *G. Wagner, W. Brykner* 2 2122; Oxydat., Constitut. *F. Tiemann, M. Kerschbaum* 2 2662; Constitut., Anlager. von Brom *F. W. Semmler* 3 3423.

Sabinen, Abscheid. aus Sadebauməl, Eig., Anal., Dibromid, Uebert. in Sabinenglykol u. Sabinensäure, Constitut. *F. W. Semmler* 2 1463.

Terpen $C_{10}H_{16}$, Isolir. aus Sadebauməl, Eig., Anal. *E. Fromm* 1 1192.

Thujen (von Semmler u. Wallach), Bild. aus Thujyl- u. *i*-Thujyl-Amin, Bezeichn. als *i*-Thujen, Constitut. *L. Tschugaeff* 3 3119.

bicycl. Thujen, Bild., Eig., Anal., Mol.-Refract., Constitut. *L. Tschugaeff* 3 3120.

Verb. $(C_{10}H_{16})_x$ (Polypren, lösl. Theil d. Kautschuks), Darst., Eig., Anal., Halogenderivv., Constitut., Verh. gg. HCl *C. O. Weber* 1 780.

$C_{10}H_{18}$ Camphan, Definit., Bild. aus Pinenhydrojodid, Eig., Anal. *O. Aschan* 1 1008.

Dihydrocamphen, Bild. aus Bornylchlorid (Pinenchlorhydrat), Eig, Anal., Constitut. *F. W. Semmler* 1 777; Bild. eines — aus Dibrom-dihydrocamphen (Pinendibromid) u. aus Camphendibromid, Eig., Anal. *F. W. Semmler* 3 3424.

i-Dihydrocamphen, Bild. aus *i*-Borneol, Eig., Anal., Constitut. *F. W. Semmler* 1 776.

10 II

$C_{10}H_6O_2$ α-Naphtochinon, Ueberf. in Hydrindenderivv. dch. N_2O_3 *J. Schmidt* 1 543.

$C_{10}H_6O_4$ α,γ-Diketohydrinden-β-carbonsäure. — Aethylester, Einw. von Jod auf d. Na-Verb. *C. Liebermann, L. Flatow* 2 2433.

$C_{10}H_7N_3$ Naphtrizol, Bild., Eig., Anal., Mol.-Gew., Salze *W. Marckwald, E. Meyer* 2 1891.

$C_{10}H_7Cl_5$ α-Chlornaphtalin-tetrachlorid, Bild. aus α-Naphtyljodidchlorid, Eig., Anal. *C. Willgerodt, P. Schlösser* 1 693.

$C_{10}H_7Br$ α-Brom-naphtalin, Darst. mittels Bromschwefel, Eig., Anal. *A. Edinger, P. Goldberg* 3 2385.

$C_{10}H_7J$ α-Jod-naphtalin, Ueberf. in α-Naphtyljodidchlorid, Bild. aus α-Jodoso-naphtalin *C. Willgerodt, P. Schlösser* 1 692.

Bild. bei d. Jodir. d. Naphtalins mittels Jodschwefel *A. Edinger, P. Goldberg* 3 2883.

β-Jod-naphtalin, Bild. bei d. Einw. von Jodschwefel auf Naphtalin *A. Edinger, P. Goldberg* 3 2883.

$C_{10}H_8O$ Formyl-inden, Bild., Eig. *J. Thiele* 1 852.

α-Naphtol, Verb. d. Dämpfe gg. Tesla-Ströme *H. Kauffmann* 2 1729; Farbstoffe mit diazotirt. Aminobenzazolen *O. Kym* 3 2848; Einw. von N_2O_3 *J. Schmidt* 3 3244. — Na-Salz, Verkett. mit *α*-Bromfettsäureestern *C. A. Bischoff* 1 1386.

β-Naphtol, Dynam. Untersuch. d. Einw. von Diazobenzolnatrium auf —-Natrium, Kuppel. mit *p*-Nitro-*i*-diazobenzolnatrium *H. Goldschmidt, G. Keppeler* 1 894, 902; Condensat. mit Trioxymethylen u. *p*-Toluidin, Einw. auf Methylen-di-*p*-tolyldiimid u. Anhydroformaldehyd-*p*-toluidin *F. Ullmann, E. Naef* 1 908; Condensat. mit *m*-Toluylendiamin u. Trioxymethylen, Anhydroformaldehyd-*m*-toluylendiamin u. Tetraaminoditolylmethan *dies.* 1 912; Verh. d. Dämpfe gg. Tesla-Ströme *H. Kauffmann* 2 1729; Einw. von N_2O_3 *J. Schmidt* 3 3244; Einw. auf Aldehyde *M. Rogow* 3 3535. — Na-Salz, Verkett. mit *α*-Bromfettsäureestern *C. A. Bischoff* 1 1389.

$C_{10}H_8O_2$ Dioxy-2.7-naphtalin, Ueberf. in Amino-7-naphtol-2 *F. Kehrmann, H. Wolff* 2 1588.

β-Methyl-chromon, Bild., Eig., Anal. *M. Bloch, St. v. Kostanecki* 2 1999.

$C_{10}H_8O_3$ *β*-Methyl-oxy-2-chromon, Bild., Eig., Anal., Acetylverb. *C. Crivelli, St. v. Kostanecki* 2 2513.

β-Methyl-oxy-3-chromon, Bild., Eig., Anal. *M. Bloch, St. v. Kostanecki* 1 474.

$C_{10}H_8O_7$ Cochenillesäure, Darst., Pb-Salz, Bild., Eig., Anal. d. Tetramethylesters u. d. Trimethylestersäure *J. Landau* 2 2442; Diketohydrindenderivv. d. — *ders.* 2 2446.

$C_{10}H_8N_4$ Methyl-naphtetrazol, Bild., Eig., Anal. *W. Marckwald, M. Chain* 2 1897.

$C_{10}H_9N$ Methyl-3-*i*-chinolin, Bild. aus Methyl-3-dichlor-1.4-*i*-chinolin u. Methyl-3-oxy-4-*i*-carbostyril, Eig. *S. Gabriel, J. Colman* 1 993.

α-Naphtylamin, Einw. auf Methyl-pikryl-nitrosamin, Pikrylchlorid, Methyl-Dinitro-2.4-phenyl-Nitrosamin u. Methyl-Nitro-4-phenyl-Nitrosamin *E. Bamberger, J. Müller* 1 104; Einw. von Pikrylchlorid *E. Wedekind* 1 435; Geschw. d. Diazotir. *M. Schümann* 1 530; Verh. d. Dämpfe gg. Tesla-Ströme *H. Kauffmann* 2 1730; Verh. beim Schmelzen *B. Pawlewski* 3 3729. — Acetylverb. (Acet-*α*-naphtalid), Darst., Eig. *J. Pinnow* 1 418; Chlorir. *F. Reverdin, P. Crépieux* 1 682; Bild. aus Acetyl-*α*-naphtylthiocarbamid, Eig., Anal. *A. Hugershoff, W. Chr. König* 3 3034.

β-Naphtylamin, Einw. auf Methyl-pikryl-nitrosamin, Methylpikramid *E. Bamberger, J. Müller* 1 107; Geschw. d. Diazotir. *M. Schümann* 1 530; Verh. d. Dämpfe gg. Tesla-Ströme *H. Kauffmann* 2 1780; Einw. unterchlorig. Säure *W. Meigen, W. Normann* 2 2711; Verh. beim Schmelzen *W. Pawlewski* 3 3729.

o-Toluchinolin, Jodir. *A. Edinger, A. Schumacher* 3 2891.

$C_{10}H_9Cl$ p-Aethylphenyl-chlor-acetylen, Bild., Eig., Anal. *F. Kunckell, R. Koritsky* 3 3261.

p-Xylyl-chlor-acetylen, Bild., Eig., Anal. *F. Kunckell, F. Gotsch* 2 2657.

$C_{10}H_{10}O$ Benzyliden-aceton. — Oxim, Einw. von Amylnitrit u. Salpetersäure *C. Harries* 2 2001.

Dimethyl-4.6-cumaron, Abscheid. aus Theer, Eig., Anal., Bild. von *asymm.-m*-Xylenol aus — *R. Stoermer, J. Hoes* 3 3019.

$C_{10}H_{10}O_2$ Benzoylaceton, Einw. d. Na-Verb.: auf Dichlor-2.3-naphtochinon-1.4 *F. Michel* 2 2407; auf Dichlor-3.4-naphtochinon-1.2 *H. Hirsch* 2 2416; Condensat. mit Aethylmercaptan *Th. Posner* 3 2991.

Dimethyl-4.6-cumaranon, Bild., Eig., Anal. d. Oxims *R. Stoermer, F. Bartsch* 3 3181.

Phenyl-butyrolacton, Bild. aus Phenyl-*i*-crotonsäure, Ueberf. in eine Lactonsäure $C_{20}H_{20}O_4$ (*polym.* Phenyl-*i*-crotonsäure) *R. Fittig* 3 3519.

Phenyl-*i*-crotonsäure, Ueberf. in Phenyl-butyrolacton u. eine Lactonsäure $C_{20}H_{20}O_4$ (*polym.* —) *R. Fittig* 3 3519.

$C_{10}H_{10}O_3$ Brenzcatechino-α-oxy-*i*-buttersäurelacton, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 2 1675.

Brenzcatechino-α-oxy-*n*-buttersäurelacton, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 2 1675.

$C_{10}H_{10}O_4$ p-Hydrozimmtcarbonsäure, Bild., Eig., Anal. *N. Moses* 2 2626.

$C_{10}H_{10}O_5$ p-Carboxyphenoxy-propionsäure, Bild., Eig., Anal., Monoäthyl- u. Diäthyl-Ester *C. A. Bischoff* 1 1405.

α-Salicyloxy-propionsäure, Bild., Eig., Anal., Diäthylester *C. A. Bischoff* 1 1401.

$C_{10}H_{10}O_6$ Guajacoxy-malonsäure. — Diäthylester, Bild., Eig., Anal., Verh. gg. p-Phenetidin *C. A. Bischoff* 1 1396.

$C_{10}H_{10}O_7$ Furfuryl-äthenyltricarbonsäure, Bild., Eig., Anal., Triäthylester, Ueberf. in Furfuryl-bernsteinsäure *S. S. Sandelin* 1 490.

$C_{10}H_{10}O_8$ Acetonylaceton-dioxalsäure. — Diäthylester, Bild., Eig., Anal., Constitut., Einw. von Hydrazin *Th. Gray* 1 1220.

$C_{10}H_{10}N_2$ α-Amino-lepidin, Bild. aus α-Hydrazolepidin *W. Marckwald, M. Chain* 2 1898.

Methyl-3-phenyl-1-pyrazol, Bild. aus Methyl-3-phenyl-1-Brom-5- u. -Chlor-5-Pyrazol, Eig., Anal., Bromir. *A. Mi-*

chaelis, H. Behn 2 2605; Bild. aus d. Dicarbonsäure-4.5, Eig. *C. Bülow* 3 3269.

Methyl-3-phenyl-1-*i*-pyrazol (von Bülow u. Schlesinger), Erkenn. als Methyl-5-phenyl-1-pyrazol *F. Stolz* 1 263; chem. Natur d. — *C. Bülow* 3 3266.

Methyl-5-phenyl-1-pyrazol, Bild. aus d. Monocarbonsäure-4 u. d. Dicarbonsäure-3.4, Eig., Ident. d. Methyl-3-phenyl-1-*i*-pyrazols von Bülow u. Schlesinger mit — *F. Stolz* 1 264; Bild. aus d. Dicarbonsäure-3.4, Eig., Pt-Salz *C. Bülow* 3 3269.

Nicotyrin, Ueberf. in *inact.* Nicotin *A. Pictet* 2 2355.

$C_{10}H_{10}Cl_2$ *p*-Aethyl-α,β-dichlor-styrol, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in *p*-Aethylphenyl-chlor-acetylen u. *p*-Aethylphenyl-acetylen *F. Kunckell, R. Koritsky* 3 3261.

Dimethyl-1.3-α,β-dichlorstyrol, Bild., Eig., Anal. *F. Kunckell, F. Gotsch* 2 2657.

Dimethyl-1.4-α,β-dichlorstyrol, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in *p*-Xylyl-chlor-acetylen *F. Kunckell, F. Gotsch* 2 2657.

$C_{10}H_{10}Br_4$ Phenyl-4-butadiën-1.3-tetrabromid, Bild., Eig., Anal. *C. Liebermann, C. N. Rüber* 2 2401 Anm.

$C_{10}H_{11}N_3$ *γ*-Chinaldyl-hydrazin, Bild., Eig., Anal., Salze, Benzal- u. Brenztraubensäure-Verb., Einw. von Phenylsenföl *W. Marckwald, M. Chain* 2 1898.

ps-Cumoldiazocyanid, Existenz von *syn*- u. *anti*- —, sowie von *ps*-Cumoldiazoniumcyanid, elektr. Leitfähigk. *A. Hantzsch* 2 2174.

α-Lepidyl-hydrazin, Bild., Eig., Anal., Salze, Benzal- u. Brenztraubensäure-Verb., Einw. von Cyansäure u. Phenylsenföl, Ueberf. in Methyl-naphtetrazol u. Hydrazolepidin *W. Marckwald, M. Chain* 2 1895.

$C_{10}H_{12}O$ Methoxy-5-hydrinden, Bild., Eig., Anal., Oxydat. *J. Moschner* 1 740.

p-*i*-Propyl-benzaldehyd (Cuminol), Bild. aus Dihydrocuminalkohol *F. W. Semmler* 2 1465; Einw. von *β*-Naphtol *M. Rogow* 3 3587.

$C_{10}H_{12}O_2$ *o*-Aethoxy-acetophenon, Condensat. mit Benzoësäureäthylester *St. v. Kostanecki, J. Tambor* 1 332.

p-Aethoxy-acetophenon, Condensat. mit Aethylsalicylsäureäthylester *S. Grossmann, St. v. Kostanecki* 2 2515.

p-*i*-Propyl-benzoësäure (Cuminsäure), Bild. aus Sabinensäure, Eig. *F. W. Semmler* 2 1466.

$C_{10}H_{12}O_3$ *α*-*m*-Kresoxy-propionsäure, Bild., Eig., Anal., Aethylester *C. A. Bischoff* 1 1254.

α-*o*-Kresoxy-propionsäure, Bild., Eig., Anal., Aethylester *C. A. Bischoff* 1 1249.

α-*p*-Kresoxy-propionsäure, Bild., Eig., Anal., Aethylester *C. A. Bischoff* 1 1257.

Methoxy-3-äthoxy-4-benzaldehyd (Aethylvanillin), Condensat. mit Chinacetophenon-monoäthyläther *St. v. Kostanecki, Th. Schmidt* 1 327.

Oxy-2-äthoxy-4-acetophenon (Resacetophenon-monoäthyläther), Condensat. mit *m*-Aethoxybenzaldehyd *B. v. Harpe, St. v. Kostanecki* 1 322; Bild. aus β-Methyl-äthoxy-3-chromon, Eig., Anal. *M. Bloch, St. v. Kostanecki* 1 474; Condensat. mit Benzaldehyd *J. Blumstein, St. v. Kostanecki* 2 1481.

Oxy-2-äthoxy-5-acetophenon (Chinacetophenon-monoäthyläther), Condensat.: mit Aethylvanillin u. Piperonal *St. v. Kostanecki, Th. Schmidt* 1 327; mit *m*-Aethoxybenzaldehyd *J. Blumstein, St. v. Kostanecki* 2 1478; mit Aethyl-salicylaldehyd *St. v. Kostanecki, A. Seifart* 2 2509.

α-Phenoxy-*i*-buttersäure, Bild., Eig., Anal., Aethylester, Spalt. in Methacrylsäure u. Phenol, Nitrir. *C. A. Bischoff* 1 933.

α-Phenoxy-*n*-buttersäure, Bild., Eig., Anal., Aethylester, elektr. Leitfähigk. *C. A. Bischoff* 1 931.

asymm.-m-Xylenoxy-essigsäure, Ueberf. in Dimethyl-4.6-cumaranon *R. Störmer, F. Bartsch* 3 3181.

$C_{10}H_{12}O_4$ α-Guajacoxy-propionsäure, Bild., Eig., Anal., Aethylester, *p*-Phenetidid *C. A. Bischoff* 1 1393.

$C_{10}H_{12}O_7$ α-Aethyl-β-methyl-ketotetramethylen-α,β,γ-tricarbonsäure. — Triäthylester, Bild., Eig., Anal., Oxim, Phenylhydrazon, Semicarbazon, Verseif. *A. Michael* 3 3751.

$C_{10}H_{12}O_8$ *dimol.* Glutaconsäure, Bezeichn. als Diglutaconsäure *H. v. Pechmann* 3 3323.

$C_{10}H_{12}N_2$ Dihydronicotyrin, Einw. von Brom *A. Pictet* 2 2356.

Methyl-3-phenyl-1-pyrazolin, Bild. aus Methyl-3-*p*-bromphenyl-1-chlor-5-pyrazol *A. Michaelis, G. Schwabe* 2 2614.

Propyl-phenyl-cyanamid, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Propylanilin *J. v. Braun* 2 1449.

i-Propyl-phenyl-cyanamid, Bild., Eig., Anal. *J. v. Braun* 2 2781.

$C_{10}H_{12}Br_2$ Dibrom-durol, Darst. mittels Bromschwefel, Eig., Anal. *A. Edinger, P. Goldberg* 3 2885.

$C_{10}H_{13}N$ Methyl-allyl-anilin, Bild., Eig., Anal., Einw. von Bromcyan *J. v. Braun* 2 2733; Berichtig. bez. Darst. d. — *ders.* 3 2965.

Methyl-3-tetrahydro-*i*-chinolin, Bild., Eig., Anal., Nitrosoverb. *S. Gabriel, J. Colman* 1 992.

$C_{10}H_{13}N_3$ α-Phenylhydrazino-butyronitril, Anlager. von Benzaldehyd *A. Eibner, Fr. A. Senf* 3 3550.

$C_{10}H_{13}J$ Jod-*p*-cymol, Bild., Eig., Anal. *A. Edinger, P. Goldberg* 3 2882.

Jod-durol, Darst. mittels Jodschwefel, Eig., Anal. *A. Edinger, P. Goldberg* 3 2881.

$C_{10}H_{14}O$ *p-sec.*-Butyl-phenol, Bild., Eig., Anal., Acetylverb. *T. Estreicher* 1 442.

d-Carvon, Ueberf. in *l*-Limonen *L. Tschugaeff* 1 736; Ortho- u. Pseudo-Form d. — *F. W. Semmler* 2 1458.

Dimethyl-2.3-phenetol (*v*-*o*-Xylenoläthyläther), Bild., Eig. *J. Moschner* 1 743.

Dimethyl-3.4-phenetol (*asymm.*-*o*-Xylenoläthyläther), Bild., Eig. *J. Moschner* 1 743.

Methyl-2-*i*-propyl-5-phenol-1 (Carvacrol, Cymophenol). — Na-Salz, Verkett. mit *a*-Bromfettsäureestern *C. A. Bischoff* 1 1269.

Methyl-3-*i*-propyl-6-phenol (Thymol), Kuppel. d. Na-Salzes mit Diazobenzol- u. *syn*-diazobenzolsulfosaurem Natrium *H. Goldschmidt, G. Keppeler* 1 901. — Na-Salz, Verkett. mit *a*-Bromfettsäureestern *C. A. Bischoff* 1 1271.

p-*i*-Propyl-benzylalkohol (Cuminalkohol), Bild. aus Sabinolglycerin u. Dihydro-cuminalkohol, Eig., Anal. *F. W. Semmler* 2 1461.

Verbenon s. u. $C_{10}H_{16}O$.

$C_{10}H_{14}O_2$ Hydrochinon-diäthyläther, Verh. d. Dämpfe gg. Tesla-Ströme *H. Kauffmann* 2 1729.

o-Methoxybenzylalkohol-äthyläther, Bild., Eig., Anal. *R. Pschorr, O. Wolfes, W. Buckow* 1 167.

$C_{10}H_{14}O_3$ Camphansäure, Bild. aus Camphersäure, Constitut., Uebergang in Campheronsäure *W. A. Noyes* 1 56.

$C_{10}H_{14}O_4$ Anhydrid d. *d*-Cineolsäure, Bild., Eig., Anal. *H. Rupe, M. Ronus* 3 3545.

Mesityloxyd-acetessigsäure. — Aethylester, Bild., Eig., Anal. *H. Pauly, H. Lieck* 1 504.

$C_{10}H_{14}O_6$ Aethylidan-bisacetessigsäure. — Diäthylester, Einw. von Ammoniak; Phenylhydrazon *P. Rabe, A. Billmann* 3 3806.

γ-Oxal-α,α-diäthyl-acetessigsäure. — Diäthylester, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in α,α-Diäthyl-acetondicarbonsäureester *M. Conrad* 3 3438.

Säure $C_{10}H_{14}O_6$, Bild. aus Dihydrocampholensäure u. aus d. zweibas. Oxysäure $C_{10}H_{16}O_5$ (aus Dihydrocampholensäure), Eig., Anal., Oxydat. *F. Mahla, F. Tiemann* 2 1935.

$C_{10}H_{14}O_8$ α-Methyl-pentan-$\alpha,\beta,\gamma,\gamma$-tetracarbonsäure. — Tetraäthylester, Bild., Eig., Anal., Verseif., Verh. gg. Na *A. Michael* 3 3746.

β-Methyl-pentan-$\alpha,\beta,\gamma,\gamma$-tetracarbonsäure. — Tetraäthylester, Bild., Eig., Anal., Einw. von Na *A. Michael* 3 3760.

$C_{10}H_{14}N_2$ *act.*-Nicotin, Umwandl. in *inact.* Nicotin *A. Pictet, A. Rotschy* 2 2853.

inact. Nicotin, Bild. aus *act.* Nicotin, Eig., Anal., Salze *A. Pictet, A. Rotschy* 2 2353; Bild. aus Nicotyrin *A. Pictet* 2 2355.

$C_{10}H_{14}Cl_8$ Verb. $(C_{10}H_{14}Cl_8)_x$ (Dichlorpolypren-hexachlorid von Gladstone u. Hibbert), Bild., Constitut. *C. O. Weber* 1 785.

$C_{10}H_{15}N$ Diäthylanilin, Einw. von Bromcyan *J. v. Braun* 2 1449; *R. Scholl, W. Nörr* 2 1554; Verh. d. Dämpfe gg. Tesla-Ströme *H. Kauffmann* 2 1730.

Dimethyl-*asymm.*-*m*-xylidin, Darst., Eig., Verh. gg. Jodmethyl *E. Fischer, A. Windaus* 1 349.

Dimethyl-*asymm.*-*o*-xylidin, Darst., Eig., Salze *E. Fischer A. Windaus* 1 351.

Dimethyl-*v*-*m*-xylidin, Bild., Eig., Verh. gg. Jodmethyl *E. Fischer, A. Windaus* 1 351.

Methyl-*i*-propyl-anilin, Bild., Eig., Anal., Pt-Salz, Einw. von Bromcyan *J. v. Braun* 2 2732.

Methyl-*n*-propyl-anilin, Verh. gg. Bromcyan *J. v. Braun* 2 1449.

Tetramethyl-anilin (von Hofmann), Erkenn. als Tetramethyl-2.3.4.6-anilin *E. Fischer, A. Windaus* 1 347.

$C_{10}H_{15}Br$ Brom-camphen, Bild. aus Camphen u. Camphendibromid, Constitut., Reduct., Einw. von HBr *F. W. Semmler* 3 3424.

$C_{10}H_{15}Br_3$ Tribrom-fenchan, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Bromfenchan *H. Czerny* 2 2293.

$C_{10}H_{16}O$ Campher. Richtigk. d. Bouveault'schen —-Formel *W. A. Noyes* 1 56; Constitut. *O. Aschan* 1 1007; Bild. aus Camphorimin *F. Mahla, F. Tiemann* 2 1930; Bezieh. zu Fenchon, Constitut. *H. Czerny* 2 2288; Constitut. *F. Tiemann, M. Kerschbaum, H. Tigges* 3 2952; Bild. aus *i*-Borneol, Eig. *F. W. Semmler* 3 3430. — Oxim, Verh. beim Schmelzen *B. Pawlewski* 3 3729.

Carvotanaceton, Constitut., Abbau zu Bronztraubensäure u. *i*-Propylbernsteinsäure, Verb. mit H_2S *F. W. Semmler* 2 2455.

Citral, Raumisom. Formen d. —, Gehalt d. Verbena-Oels an — *F. Tiemann, M. Kerschbaum* 1 877; Isolir. aus Verbena-Oel *M. Kerschbaum* 1 886; Isolir. aus deutsch. Rosenöl *H. Walbaum, K. Stephan* 2 2305. — Semicarbazone, Berichtig. *M. Kerschbaum* 1 1420.

Citral a, Gehalt d. Verbena-Oels an — *F. Tiemann, M. Kerschbaum* 1 884; Isolir. aus Verbena-Oelen *M. Kerschbaum* 1 886.

Citral b, Darst., Eig., Semicarbazon, Oxim, Ueberf. in Citryliden-β-naphtocinchoninsäure u. Citryliden-cyanessigsäure b, Abbau, Spalt., Ueberf. in *ps*-Jonon u. Jonon *F. Tiemann, M. Kerschbaum* 1 880; Isolir. aus versch. Verbena-Oelen *M. Kerschbaum* 1 886.

α-cyclo-Citral, Bild., Constitut. *F. Tiemann, R. Schmidt* 3 3116; vgl. *dies.* 3 3705.

β-cyclo-Citral, Constitut., Bild. aus Citryliden-cyanessigsäure a u. b, Eig., Anal., Semicarbazon u. Semicarbazidadditionsprod., Ueberf. in *β*-Jonon, Oxydat. *F. Tiemann, R. Schmidt* 3 3719, vgl. *dies.* 3 3705.

Dihydrocuminalkohol, Bild. aus Sabinenglykol, Eig., Anal., Oxydat. *F. W. Semmler* 2 1465.

Fenchon, Einw. von Brom, Bezieh. zum Campher, Constitut. *H. Czerny* 2 2288.

Pulegon, Verh. bei d. Oxydat. *W. Markownikoff* 2 1909; Bild. aus Pulegon-malonsäureester *D. Vorländer* 3 3186.

Sabinol, Gewinn. aus Sadebaumöl, Eig., Constitut., Ueberf. in *α*-Tanacetogendicarbonsäure u. *p*-Cymol *E. Fromm, W. Lischke* 1 1192, 1202; Eig., Verh. gg. Zinkstaub u. Phtalsäureanhydrid, Mol.-Gew., Ueberf. in Sabinolglycerin, Tanacetylalkohol, Tanaceton, *p*-Cymol *F. W. Semmler* 2 1459.

Tanaceton, Constitut. *F. W. Semmler* 1 275, 2 2454, 2459; Bild. aus Tanacetylalkohol u. Sabinol, Eig. *ders.* 2 1461.

Terpenon, Constitut., Oxydat. *F. W. Semmler* 2 2458.

Thujon, Eig., Ueberf. in Thujylalkohol u. Thujen, Constitut. *L. Tschugaeff* 3 3118.

i-Thujon, Oxydat. zu einem Ketolacton $C_{10}H_{16}O_3$, Constitut. *F. W. Semmler* 1 275.

Verbenon, Isolir. aus Verbena-Oel, Eig., Anal. Semicarbazon, Abbau, Constitut. *M. Kerschbaum* 1 888.

$C_{10}H_{16}O_2$ Fencholensäure, Bild. aus Bromfenchon, Constitut., Eig., Anal., Einw. von Schwefelsäure *H. Czerny* 2 2288.

Geraniumsäure, Verb. gg. Brom *H. Rupe* 1 1139 Anm.; Inversion d. — *F. Tiemann, R. Schmidt* 3 3712.

α-cyclo-Geraniumsäure (*i*-Geraniumsäure; Methyl-1-dimethyl-5-*cyclo*-hexen-1-methylsäure-6), Bild. aus Oxydihydro-*i*-geraniumsäure, Eig., Anal., Oxydat. *F. Tiemann, H. Tigges* 1 564; Bild. aus Geraniumsäure, Eig. *F. Tiemann, R. Schmidt* 3 3712; Constitut., Abbau *F. Tiemann, H. Tigges* 3 3713.

β-cyclo-Geraniumsäure, Constitut., Abbau, Bild. von *α-gem*-Dimethyladipinsäure aus — *F. Tiemann, R. Schmidt* 3 3708; Bild. aus *β-cyclo*-Citral, Eig., Anal., Oxydat. *dies.* 3 3723.

act. Pinocampholensäure, Bild., Eig., Anal. *F. Tiemann, M. Kerschbaum* 2 2667.

inact. Pinocampholensäure, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Pinodihydrocampholenlacton, Oxydat. *F. Tiemann, M. Kerschbaum* 2 2665.

Pinodihydrocampholenlacton, Bild., Eig., Anal., Einw. von Alkali *F. Tiemann, M. Kerschbaum* 2 2668.

Verb. $C_{10}H_{16}O_2$ (aus Fencholensäure), Bild., Eig., Anal. *H. Czerny* 2 2293.

$C_{10}H_{16}O_3$ Ketolacton $C_{10}H_{16}O_3$, Bild. aus *i*-Thujon u. Thujamenthon, Eig., Anal., Oxydat. zu *i*-Propyl-lävulinsäure *F. W. Semmler* 1 276.

Oxysäure $C_{10}H_{16}O_3$, Bild. aus *β-cyclo*-Geraniumsäure, Eig., Anal., Oxydat. *F. Tiemann, R. Schmidt* 3 3724.

act. Pinonsäure, Darst., Eig., Ueberf. in *act.* Pinolsäure, *act.* Pinocampholensäure u. Pinodihydrocampholenlacton, Oxydat., Constitut. *F. Tiemann, M. Kerschbaum* 2 2663.

inact. Pinonsäure, Darst. aus französ. Terpentinöl, Bild. aus *inact.* u. *act.* Pinolsäure, Eig., Ueberf. in *inact.* Pinolsäure u. *inact.* Pinocampholensäure; Semicarbazon *F. Tiemann, M. Kerschbaum* 2 2662.

Sabinensäure, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Sabinenketon u. Cuminsäure *F. W. Semmler* 2 1465.

$C_{10}H_{18}O_4$ *act.* Camphersäure, Bild. aus Bornylen, Eig., Anal. d. Anhydrids *G. Wagner, W. Brykner* 2 2123.

Camphersäure, Richtigk. d. ält. Perkin'schen Formel, Uebergang in Camphansäure u. Campheronsäure *W. A. Noyes* 1 56; Constitut. *F. Tiemann, M. Kerschbaum, H. Tigges* 3 2952.

α,α-Diäthyl-*γ*-aceto-acetessigsäure. — Aethylester, Bild., Eig., Anal., Cu-Salz *W. Dieckmann* 2 2683.

Ketooxydihydro-*cyclo*-geraniumsäure, Bild., Eig., Anal., Constitut., Abbau, Semicarbazon *F. Tiemann, H. Tigges* 3 3716.

$C_{10}H_{16}O_5$ *d*-Cineolsäure, Bild., Eig., Anal., Strychninsalz, Hydrat, Anhydrid *H. Rupe, M. Ronus* 3 3541.

l-Cineolsäure, Bild., Eig., Anal., krystallograph. Untersuch. d. Hydrats (Rudin) *H. Rupe, M. Ronus* 3 3542.

racem.-Cineolsäure, Verh. gg. Wasser u. Säuren, Ueberf. in Cineusäure u. Methoäthylol-5-hexen-säure-6, elektr. Leitfähigk. (Labhardt); Bild., Eig., Anal. d. Monoäthylesters *H. Rupe* 1 1129; Spalt. in d. opt.-act. Componenten *H. Rupe, M. Ronus* 3 3541.

β,β-Dimethyl-*α*-acetyl-adipinsäure (Dimethyl-4-heptanon-5-disäure-1.5. — Monoäthylester(-5), Bild., Eig., Anal. d. Semicarbazons, Spalt. *F. Tiemann, H. Tigges* 3 3717; vgl. *F. Tiemann, R. Schmidt* 3 3707.

Säure $C_{10}H_{16}O_5$ (aus Dihydrocampholensäure), Bild., Eig., Anal., Constitut., Ueberf. in eine Säure $C_9H_{14}O_6$ u. $C_{10}H_{14}O_6$ *F. Mahla, F. Tiemann* 2 1932.

$C_{10}H_{16}O_6$ Trimethyl-2.3.3-hexansäure-1.2'.6, Bild., Eig., Anal., Triäthylester, Ueberf. in *α,β,β*-Trimethyladipinsäure *W. A. Noyes* 1 54.

$C_{10}H_{16}Br_2$ Camphendibromid, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Bromcamphen u. Dihydrocamphen, Constitut. *F. W. Semmler* 3 3426.

stereoisom. (?) Camphendibromid, Bild., Eig. *F. W. Semmler* 3 3428.

Dibrom-dihydrocamphen, Auffass. d. Pinendibromids als —, Ueberf. in ein Dihydrocamphen $C_{10}H_{18}$ *F. W. Semmler* 3 3424.

Pinendibromid, Auffass. als Dibrom-dihydrocamphen, Ueberf. in ein Dihydrocamphen $C_{10}H_{18}$ *F. W. Semmler* 3 3424.

$C_{10}H_{16}Br_4$ *l*-Limonentetrabromid, Bild., Eig., Ueberf. in *l*-Limonen *L. Tschugaeff* 1 736.

Verb. $(C_{10}H_{16}Br_4)_x$ (Polypren-tetrabromid von Gladstone u. Hibbert), Bild., Eig., Anal., Abspalt. von HBr, Einw. von alkohol. NaOH, Säuren, Oxydationsmitteln, Phenolen *C. O. Weber* 1 786.

$C_{10}H_{17}N$ Camphenamin, Constitut., Verh. d. Benzolsulfamids gg. Alkali *P. Duden* 1 477; Bild, Eig., Mol.-Refract., Verh. gg. $KMnO_4$, CH_3J, Benzaldehyd *P. Duden, E. A. Macintyre* 1 481.

Campherimin, Zersetzungsprodd. d. — *F. Mahla, F. Tiemann* 2 1929.

Dihydrocampholennitril, Bild. aus Campherimin, Eig., Anal. *F. Mahla, F. Tiemann* 2 1930.

Piperidino-*cyclo*-penten, Bild., Eig., Anal., Salze *F. Nöldechen* 3 3353.

$C_{10}H_{17}Cl$ Bornylchlorid (Pinenchlorhydrat), Ueberf. in Dihydrocamphen *F. W. Semmler* 1 777.

Camphen-chlorhydrat, Einw. von Na + Alkohol, Constitut. *F. W. Semmler* 3 3429.

$C_{10}H_{17}Br$ Brom-fenchan, Bild., Eig., Anal. *H. Czerny* 2 2294.

Camphen-bromhydrat, Bild., Eig., Anal., Verh. gg. Alkalien u. Na + Alkohol, Constitut. *F. W. Semmler* 3 3428.

$C_{10}H_{17}J$ Bornyljodid (Pinenjodhydrat), Bild., Eig., Ueberf. in Camphan *O. Aschan* 1 1009; Verh. gg. Kali u. Phenolkalium, Ueberf. in Bornylen *G. Wagner, W. Brykner* 2 2121.

$C_{10}H_{18}O$ Borneol, Constitut., Verh. gg. Zinkstaub *F. W. Semmler* 1 774.

i-Borneol, Constitut., Verh. gg. Zinkstaub, Ueberf. in *i*-Dihydrocamphen *F. W. Semmler* 1 774; Geschichtl., Ueberf. in Campher, Constitut. *ders.* 3 3430.

Carvomenthon (Tetrahydrocarvon), Verh. gg. d. Caro'sche Säure *A. Baeyer, V. Villiger* 1 125.

Citronellal, Ueberf. in d. Acetal *C. Harries* 1 857.

d-Dihydrocarveol, Bild., Eig. d. Xanthogensäuremethylesters, Ueberf. dess. in *l*-Limonen *L. Tschugaeff* 1 735.

l-Linalool, Isolir. aus deutsch. Rosenöl, Eig. *H. Walbaum, K. Stephan* 2 2304.

Menthon, Einw. d. Caro'schen Reagens *A. Baeyer, V. Villiger* 1 860; Einw. von Benzoyl-wasserstoffhyperoxyd *ders.* 2 1578; Verh. bei d. Oxydat. *W. Markownikoff* 2 1909.

Tanacetylalkohol, Bild. aus Sabinol, Eig., Anal., Oxydat. zu Tanaceton *F. W. Semmler* 2 1461.

Thujamenthon, Oxydat. zu einem Ketolacton $C_{10}H_{16}O_3$, Constitut. *F. W. Semmler* 1 276.

Thujylalkohol, Bild., Eig., Ueberf. in Thujylxanthogensäuremethylester u. Thujen *L. Tschugaeff* 3 3120.

$C_{10}H_{18}O_2$ *i*-Campholsäure, Mögl. Ident. mit Dihydrocampholensäure *F. Mahla, F. Tiemann* 2 1932.

Dihydrocampholensäure, Entsteh. d. Amids aus Campherimin, Eig., Anal., Aethylester, mögl. Ident. mit d. *i*-Campholsäure Guerbet's, Abbau *F. Mahla, F. Tiemann* 2 1931.

Mentholacton (Dimethyl-2.6-octansäureolid-3.8), Darst. aus Menthon mittels d. Caro'schen Säure, Aufspalt. *A. Baeyer, V. Villiger* 1 860; Bild. bei d. Einw. von Benzoyl-wasserstoffhyperoxyd auf Menthon *dies.* 2 1578.

Sabinenglykol, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Dihydrocuminalkohol *F. W. Semmler* 2 1464.

$C_{10}H_{18}O_3$ Oxy-dihydro-*cyclo*-geraniumsäure, Bild., Trenn. von d. *cyclo*-Geraniumsäuren *F. Tiemann, R. Schmidt* 3 3712.

Oxy-dihydro-*i*-geraniumsäure. — Aethylester, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in *i*-Geraniumsäure *F. Tiemann, H. Tigges* 1 563.

act. Pinolsäure, Bild., Eig., Anal., Oxydat. zu *inact.* Pinonsäure *F. Tiemann, M. Kerschbaum* 2 2665.

inact. Pinolsäure, Bild., Eig., Anal., Oxydat. zu Pinonsäure *F. Tiemann, M. Kerschbaum* 2 2663.

i-Propyl-5-heptanon-2-carbonsäure-7, Bild. aus d. Nitril, Eig., Anal. d. Semicarbazons *F. Mahla, F. Tiemann* 2 1938.

Sabinolglycerin, Bild., Eig., Anal., Constitut., Ueberf. in Cuminalkohol *F. W. Semmler* 2 1460.

$C_{10}H_{18}O_4$ Dioxydihydro-*cyclo*-geraniumsäure, Bild., Eig., Anal., Constitut., Abbau, Aethylester *F. Tiemann, H. Tigges* 3 3716.

$C_{10}H_{18}Cl_2$ Verb. $(C_{10}H_{18}Cl_2)_x$ (Polyprendihydrochlorid), Bild., Eig., Anal., Abspalt. von HCl *C. O. Weber* 1 789.

$C_{10}H_{19}N$ Dihydrocarvylamin, Verh. gg. Benzolsulfochlorid *R. Willstätter, R. Lessing* 1 558.

Dihydroeucarvylamin, Verh. gg. Benzolsulfochlorid *R. Willstätter, R. Lessing* 1 559.

$C_{10}H_{20}O$ *l*-Citronellol, Isolir. aus deutsch. Rosenöl *H. Walbaum, K. Stephan* 2 2306; vgl. auch *H. v. Soden, W. Rojahn* 3 3064 Anm.

Decylaldehyd, Vork. im äther. Oel d. süssen Orangenschalen *H. Walbaum, K. Stephan* 2 2304 Anm.

Menthol, Einw. auf Acetessigester *P. Colin, S. Tauss* 1 731.

$C_{10}H_{20}O_3$ Dimethyl-2.6-octanol-3-säure-8. — Aethylester, Bild., Eig., Anal. *A. Baeyer, V. Villiger* 1 860.

$C_{10}H_{21}N$ *sog.* Dimethylconiin (von Ladenburg), Constitut., Verh. *R. Willstätter* 1 370.

10 III

$C_{10}H_4O_2Cl_2$ Dichlor-3.4-naphtochinon-1.2, Einw. von Na-Aethylat u. Methylenverbb. *H. Hirsch* **2** 2414.

Dichlor-2.3-naphtochinon-1.4, Malonesterderivv. d. — *F. Michel* **2** 2402.

Dichlornaphtochinon (von Plagemann), Bild., Eig., Anal., Einw. von Na-Malonsäureester *F. Michel* **2** 2402.

$C_{10}H_4O_2Br_2$ Dibrom-2.3-naphtochinon-1.4, Malonesterartige Derivv. d. — *C. Liebermann* **1** 566.

Dibrom-3.4-naphtochinon-1.2, Einw. von Acetylaceton *H. Hirsch* **2** 2417.

$C_{10}H_4O_3Br_4$ α-Bromcarmin, Darst., Na- u. *p*-Toluidin-Salz, Eig., Anal. d. Letzt. *C. Liebermann, P. Höring, F. Wiedermann* **1** 156.

$C_{10}H_5O_2Cl$ Chlor-3-naphtochinon-1.2, Bromir., Einw. von Methylenverbb. *H. Hirsch* **2** 2412.

$C_{10}H_5O_2Br$ Brom-3-naphtochinon-1.2, Einw. von Acetylaceton *H. Hirsch* **2** 2418.

$C_{10}H_5O_7N_3$ Naphtopikrinsäure vom Schmp. 145° (B. 31, 2421), Erkenn. als Trinitro-2.4.7-naphtol-1 *F. Kehrmann, G. Steiner* **3** 3285.

Trinitro-2.4.5-naphtol-1 (Naphtopikrinsäure von Ekstrand), Darst., Reduct. *F. Kehrmann, G. Steiner* **3** 3280.

Trinitro-2.4.7-naphtol-1 (Naphtopikrinsäure vom Schmp. 145°), Darst., Eig., Reduct. *F. Kehrmann, G. Steiner* **3** 3286.

$C_{10}H_6O_5N_2$ Dinitro-1.6 (od.-1.7)-naphtol-2, Bild. aus β-Naphtol u. N_2O_3, Eig., Anal. *J. Schmidt* **3** 3246.

Dinitro-2.4-naphtol-1, Bild. aus α-Naphtol u. N_2O_3, Eig., Anal. *J. Schmidt* **3** 3245.

$C_{10}H_6ClJ$ Chlor-4-jod-1-naphtalin, Bild. aus α-Naphtyljodidchlorid, Eig., Anal., Einw. von Chlor *C. Willgerodt, P. Schlösser* **1** 693.

$C_{10}H_6Cl_3J$ Chlor-4-naphtyljodidchlorid-1, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Chlor-4-jodoso-1-naphtalin *C. Willgerodt, P. Schlösser* **1** 694.

$C_{10}H_7OJ$ Jodoso-1-naphtalin, Bild., Eig., Anal. von Salzen, Einw. von Wasser u. Wasser-entzieh. Mitteln *C. Willgerodt, P. Schlösser* **1** 694.

$C_{10}H_7O_2N$ Amino-5-naphtochinon-1.2, Bild., Eig., Anal. d. Acetylverb., Condensat. mit *o*-Phenylendiamin u. Phenyl-*o*-phenylendiamin, *N*-Acetylverb. d. Oxims-1 u. Reduct. ders. *F. Kehrmann, A. Denk* **3** 3237.

Amino-7-naphtochinon-1.2. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal., Einw. von Anilin u. *o*-Phenylendiamin *F. Kehrmann, H. Wolff* **2** 1540; Condensat. mit Phenyl-*o*-phenylendiamin *dies.* **2** 1543. — *N*-Acetylverb. d. Oxims-1, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Amino-1-acetamino-7-naphtol-2 *dies.* **2** 1538.

p-Cyan-zimmtsäure, Bild., Eig., Anal., Reduct. *N. Moses* 2 2625.

β-Nitronaphtalin, Darst. aus β-Naphtalindiazoniumsulfat, Eig., Anal. *A. Hantzsch, J. W. Blagden* 2 2554.

α-Nitroso-β-naphtol, Bild. aus β-Dinaphtolmethan u. salpetrig. Säure, Eig., Ueberf. in β-Naphtochinon, Ident. d. Dinitroso-β-dinaphtolmethans von J. Abel mit —. *R. Mühlau, C. Strohbach* 1 806.

$C_{10}H_7O_3N$ Amino-3-oxy-2-naphtochinon-1.4. — *N*-Acetylverb. (Acetamino-naphtalinsäure), Darst. von Oxazin- u. Azin-Derivv. mittels —; Condensat. mit o-Amino- u. *o*-Amino-*p*-nitro-Phenol, *o*-Phenylendiamin u. *o*-Amino-diphenylamin *F. Kehrmann, G. Barche* 3 3067.

Amino-5-oxy-2-naphtochinon-1.4, Darst., Eig., Erkenn. d. Amino-oxy-naphtochinons von Kehrmann u. Haberkauf als —, Ueberf. in Amino-7-rosindon *F. Kehrmann, G. Steiner* 3 3282.

Amino-7-oxy-2-naphtochinon-1.4, Bildd., Eig., Ueberf. in Amino-9-rosindon *F. Kehrmann, G. Steiner* 3 3288.

Phenyl-cyan-brenztraubensäure. — Aethylester, Einw. von Phenylhydrazin u. Hydroxylamin, Bild. von 2 isom. Phenylhydrazonen, Eig., Anal. d. Oxime *E. Erlenmeyer jun.* 2 2592.

$C_{10}H_7O_4N$ Oxy-4-*i*-carbostyril-carbonsäure-3, Bild., Eig., Anal. d. Aethyl- u. Methyl-Esters, Ueberf. in Oxy-4-*i*-carbostyril *S. Gabriel, J. Colman* 1 983.

Phtalyl-glykocoll. — Aethylester, Einw. von Na-Aethylat u. -Methylat *S. Gabriel, J. Colman* 1 980.

$C_{10}H_7NCl_2$ Methyl-3-dichlor-1.4-*i*-chinolin, Bild., Eig., Anal., Einw. von HJ u. Na-Methylat *S. Gabriel, J. Colman* 1 993.

$C_{10}H_7NJ_4$ Dijod-*o*-toluchinolin, Bild., Eig., Anal., Salze *A. Edinger, A. Schumacher* 3 2891.

$C_{10}H_7N_2Br_3$ Methyl-3-*p*-bromphenyl-1-dibrom-4.5-pyrazol, Bild., Eig., Anal. *A. Michaelis, G. Schwabe* 2 2612.

$C_{10}H_7N_3S$ Naphtriazolyl-mercaptan, Bild., Eig., Anal., Constitut., Ueberf. in Naphtriazol *W. Marckwald, E. Meyer* 2 1888.

$C_{10}H_7Cl_2J$ α-Naphtyljodidchlorid, Darst., Eig., Anal., Zersetzungsprodd. *C. Willgerodt, P. Schlösser* 1 692.

$C_{10}H_8ON_2$ *anti*-Diazo-β-naphtalin. — Na-Salz, Bild., Eig., Anal., elektr. Leitfähigk., Ueberf. in β-Naphtylnitrosamin *A. Engler* 2 2189.

β-Naphtalin-diazoniumhydroxyd. — Chlorid, Darst., Kuppel. mit Diacetbernsteinsäureester *C. Bülow, A. Schlesinger* 3 3366. — Sulfat, Darst. von β-Nitronaphtalin aus — *A. Hantzsch, J. W. Blagden* 2 2553.

β-Naphtyl-nitrosamin, Bild. aus *anti*-Diazo-β-naphtalinnatrium, Eig., elektr. Leitfähigk. *A. Engler* 2 2190.

$C_{10}H_8O_2N_2$ Amino-5-naphtochinon-1.2-oxim-1. — *N*-Acetyl-

verb., Bild., Eig., Anal., Reduct. *F. Kehrmann, A. Denk* 3 3297.

Amino-7-naphtochinon-1.2-oxim-1. — *N*-Acetylverb., Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Amino-1-acetamino-7-naphtol-2 *F. Kehrmann, H. Wolff* 2 1538.

Diamino-2.5-naphtochinon-1.4, Erkenn. d. Diaminonaphtochinons von Kehrmann u. Haberkant als —, Eig., Ueberf. in Amino-5-oxy-2-naphtochinon-1.4 *F. Kehrmann, G. Steiner* 3 3282.

Diamino-2.7-naphtochinon-1.4, Bild., Eig., Anal., Oxydat. *F. Kehrmann, G. Steiner* 3 3287.

Diamino-4.7-naphtochinon-1.2, Bild., Eig., Oxydat., Ueberf. in Amino-9-rosindulin *F. Kehrmann, G. Steiner* 3 3287.

Phenyl-4-pyrazol-carbonsäure-3(5), Bild. aus Phenyl-4-pyrazolincarbonsäure-5, Eig., Anal., Methylester, Ueberf. in Phenyl-4-pyrazol *H. v. Pechmann, E. Burkard* 3 3596.

$C_{10}H_8O_3S$ α-Naphtalinsulfosäure, Destillat. d. Ester im abs. Vacuum *F. Krafft, W. Wilke* 3 3207.

β-Naphtalinsulfosäure, Destillat. d. Ester im abs. Vacuum *F. Krafft, W. Wilke* 3 3207.

$C_{10}H_8O_4S$ Naphtol-1-sulfosäure-4, Farbstoffe mit Nitro- u. Chlor-Toluidinen *F. Reverdin, P. Crépieux* 2 2501.

$C_{10}H_8O_7S_2$ β-Naphtol-disulfosäure, Farbstoffe mit diazotirt. Aminobenzazolen *O. Kym* 3 2848.

$C_{10}H_8NCl$ Chlor-4-naphtylamin-1, Bild., Eig., Anal., Acetylverb. *F. Reverdin, P. Crépieux* 1 682.

α-Methyl-γ-chlor-chinolin (γ-Chlor-chinaldin), Einw. von Hydrazin *W. Marckwald, M. Chain* 2 1898.

γ-Methyl-α-chlor-chinolin (α-Chlor-lepidin), Einw. von Hydrazin *W. Marckwald, M. Chain* 2 1895.

$C_{10}H_8NBr$ Brom-4-naphtylamin-1, Formylverb. *F. D. Chattaway, K. J. Orton* 2 2399.

$C_{10}H_8N_2Br_2$ Methyl-3-*p*-bromphenyl-1-brom-4-pyrazol, Bild., Eig., Anal. *A. Michaelis, G. Schwabe* 2 2613.

Methyl-3-*p*-bromphenyl-1-brom-5-pyrazol, Bild., Eig., Anal., Jodmethylat, Ueberf. in Methyl-3-*p*-bromphenyl-1-pyrazol, Bromir. *A. Michaelis, G. Schwabe* 2 2611.

Methyl-3-phenyl-1-dibrom-4.5-pyrazol, Bildd., Eig., Anal. *A. Michaelis, H. Behn* 2 2604.

$C_{10}H_8N_2S_2$ α-Pyridyldisulfid, Bild., Eig., Anal., Salze *W. Marckwald, W. Klemm, H. Trabert* 2 1559.

$C_{10}H_9ON$ Amino-5-naphtol-2, Reinig. d. techn. —, Anal. d. *N*-Acetylverb, Einw. von N_2O_3 *F. Kehrmann, A. Denk* 3 3296.

Amino-7-naphtol-2. — *N*-Acetylverb., Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Acetamino-7-naphtochinon-1.2-oxim-1 *F. Kehrmann, H. Wolff* 2 1538.

Methyl-3-*i*-carbostyril, Bild., Eig., Anal. *S. Gabriel, J. Colman* 1 991.

γ-Methyl-*α*-chinolon (Lepidon), Bild. aus *α*-Chinolon-*γ*-essigsäure *E. Besthorn, E. Garben* 3 3447.

N-Methyl-*α*-chinolon, Constitut., Einw. von P_2S_5 *A. Gutbier* 3 3358.

$C_{10}H_9ON_3$ Diamino-2.5-naphtochinon-1.4-imid-4, Darst., Eig., Chlorhydrat, Ueberf. in Diamino-2.5-naphtochinon-1.4 u. Amino-5-oxy-2-naphtochinon-1.4 *F. Kehrmann, G. Steiner* 3 3231.

Diamino-2.7-naphtochinon-1.4-imid-4, Bild., Eig., Oxydat. *F. Kehrmann, G. Steiner* 3 3287.

$C_{10}H_9O_2N$ *p*-Cyan-hydrozimmtsäure, Bild., Eig., Anal. *N. Moses* 2 2625.

Methyl-3-oxy-4-*i*-carbostyril, Bild., Eig., Anal., Chlorhydrat, Methyläther, Einw. von HJ u. $POCl_3$ *S. Gabriel, J. Colman* 1 989.

Bz-Oxy-lepidon, Einw. von $POCl_3$, Bild. aus *Bz*-Oxy-*α*-chinolon-*γ*-essigsäure *E. Besthorn* 3 3449 Anm.

$C_{10}H_9O_2J$ Naphtyl-jodidhydroxyd-1, Bild., Eig., Anal. von Salzen, Zers. d. bas. Sulfats *C. Willgerodt, P. Schlösser* 1 694.

$C_{10}H_9O_3N_3$ Methyl-3-*m*-nitrophenyl-1-pyrazolon-5, Bild., Eig., Anal., Einw. von $POCl_3$ *A. Michaelis, H. Behn* 2 2598.

Methyl-3-*o*-nitrophenyl-1-pyrazolon-5, Bild., Eig., Anal., Einw. von $POCl_3$ *A. Michaelis, H. Behn* 2 2599.

Methyl-3-phenyl-1-acitriazol-5-carbonsäure-4. — Amid, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Methyl-3-phenyl-1-oxy-5-triazol *H. Rupe, H. Labhardt* 1 237.

Methyl-4-phenyl-1-nitro-pyrazolon-3, Bild., Eig., Anal. *F. Fichter, J. Enzenauer, E. Uellenberg* 1 499.

$C_{10}H_9O_6N$ Anthranilmalonsäure, Bild., Eig., Ester, Anal. d. Diäthylesters, Ueberf. in Indigo *D. Vorländer, C. Köttnitz* 2 2466.

$C_{10}H_9NS$ *N*-Methyl-*α*-thiochinolon, Bild., Eig., Anal. *A. Gutbier* 3 3359.

$C_{10}H_9N_2Cl$ Methyl-3-phenyl-1-chlor-5-pyrazol, Bild., Ueberf. d. Chlor- u. Jod-Methylats in Antipyrin, Sdp., Nitro- u. Amino-Derivv., Ueberf. in Methyl-3-phenyl-1-pyrazol *A. Michaelis, H. Behn* 2 2595; Bild. aus d. *Bz-p*-Carbonsäure, Anal. d. Jodmethylats *A. Michaelis, Th. Sudendorf* 2 2619.

$C_{10}H_9N_2Br$ Methyl-3-*p*-bromphenyl-1-pyrazol, Bild., Eig., Anal., Jodmethylat *A. Michaelis, G. Schwabe* 2 2614.

Methyl-3-phenyl-1-brom-4-pyrazol, Bild., Eig., Anal., Bromir. *A. Michaelis, H. Behn* 2 2606.

Methyl-3-phenyl-1-brom-5-pyrazol, Bild., Eig., Anal., Bromir., Chlor-, Brom- u. Jod-Methylat, Nitrir., Ueberf. in Methyl-3-phenyl-1-pyrazol *A. Michaelis, H. Behn* 2 2603.

$C_{10}H_{10}ON_2$ *Bz*-Amino-γ-methyl-α-chinolon (*Bz*-Amino-lepi-

don), Bild. aus *Bz*-Amino-α-chinolon-γ-carbonsäure, Eig., Anal. *E. Besthorn, E. Garben* 3 3451.

Diamino-1.5-naphtol-2. — Acetylverb.-5, Bild., Eig., Oxydat. *F. Kehrmann, A. Denk* 3 3297.

Diamino-1.7-naphtol-2, Bild., Eig., Anal. d. *N*-Acetylverbb., Ueberf. in Acetamino-7-naphtochinon-1.2 *F. Kehrmann, H. Wolff* 2 1539.

Methyl-3-phenyl-1-pyrazolon-5, Condensat. mit Alkyläthern von Oxyaldehyden *J. Tambor* 1 865; Einw. d. Na-Verb. auf Dichlor-2.3-naphtochinon-1.4 *F. Michel* 2 2409; Ueberf. in Methyl-3-phenyl-1-brom-5-pyrazol *A. Michaelis, H. Behn* 2 2603.

Methyl-4-phenyl-1-pyrazolon-3, Bild., Eig., Anal., Nitrir., Acetylverb. *F. Fichter, J. Enzenauer, E. Uellenbery* 1 498.

Methyl-4-phenyl-1-pyrazolon-5, Bild. bei d. Einw. von Phenylhydrazin auf Citradibrombrenzweinsäure, bezw. Brommethacrylsäureester, sowie aus Methyl-4-phenyl-1-pyrazolon-5-carbonsäure-3, Eig., Anal., Bromir., Benzylidenverb. *F. Fichter, J. Enzenauer, E. Uellenberg* 1 494.

$C_{10}H_{10}ON_4$ α-Chinolyl-semicarbazid, Bild., Eig., Anal. *W. Marckwald, E. Meyer* 2 1887.

$C_{10}H_{10}O_2N_2$ Bis-*i*-nitroso-*cyclo*-pentadiën, Bild., Eig., Anal., Dibenzoylverb. *J. Thiele* 1 669.

β-Methyl-γ-phenyl-hydantoïn, Darst., Eig., Anal. *A. Mouneyrat* 2 2394.

Phenyl-4-pyrazolin-carbonsäure-5. — Methylester, Bild., Eig., Anal., Einw. von Brom *H. v. Pechmann, E. Burkard* 3 3595.

$C_{10}H_{10}O_3Cl_2$ α-Dichlor-2.4-phenoxy-*i*-buttersäure, Bild., Eig., Anal. d. Aethylesters *C. A. Bischoff* 2 1604.

$C_{10}H_{10}O_4N_4$ 3(5)-Dipyrazyläthan-5(3)-dicarbonsäure, Bild., Eig., Anal., Diäthylester, Ueberf. in 3(5)-Dipyrazyl-äthan u. Pyrazol-dicarbonsäure-3.5 *Th. Gray* 1 1222.

$C_{10}H_{10}N_3Cl$ Methyl-3-*p*-aminophenyl-1-chlor-5-pyrazol, Bild., Eig., Anal. d. Chlorhydrats, Acetylverb. u. Jodmethylat ders., Diazotir. *A. Michaelis, H. Behn* 2 2601.

$C_{10}H_{11}ON$ Chinolin-methylhydroxyd. — Jodid, Darst., Eig., Anal., Hydrat *W. Marckwald, E. Meyer* 2 1884; Darst. *H. Decker* 2 2276.

$C_{10}H_{11}ON_3$ Aethyl-3-phenyl-1-oxy-5-triazol, Bild., Eig., Anal., Acetylverb., Methylir. *H. Rupe, H. Labhardt* 1 241.

$C_{10}H_{11}OCl$ *p*-Aethyl-ω-chlor-acetophenon, Bild., Eig., Ueberf. in *p*-Aethyl-α,β-dichlorstyrol *F. Kunckell, R. Koritzky* 3 3261.

$C_{10}H_{11}O_2N$ Aethyl-phenmorpholon, Bild., Eig. *C. A. Bischoff* 2 1594.

α-Dimethyl-phenmorpholon, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 1 936.

$C_{10}H_{11}O_2N_3$ *m*-Nitrobenzal-aceton-azin, Bild., Eig., Anal. *Th. Curtius, A. Lublin* 2 2463.

o-Nitrobenzal-aceton-azin, Bild., Eig., Anal. *Th. Curtius, A. Lublin* 2 2464.

p-Nitrobenzal-aceton-azin, Bild., Eig., Anal. *Th. Curtius, A. Lublin* 2 2465.

$C_{10}H_{11}O_3N$ *p*-Propionylphenyl-carbaminsäure. — Aethylester, Bild., Eig., Anal. *F. Kunckell* 2 2643.

$C_{10}H_{11}O_3N_3$ Acetessigsäure-azo-anilin. — Acetylverb. d. Aethylesters (Acetessigester-azo-*p*-acetanilid), Bild., Eig., Anal., Umwandl. in d. Acetylverb. d. Amids u. Methylamids, Condensat. mit Phenylhydrazin *C. Bülow* 1 191.

Diacetyl-*p*-nitrophenylhydrazon, Bild., Eig., Anal. *E. Bamberger, G. Djierdjian* 1 541 Anm.

$C_{10}H_{11}O_4N$ *i*-Buttersäure-*o*-nitrophenylester, Bild., Eig., Anal., Reduct. *C. A. Bischoff* 2 1593.

$C_{10}H_{11}O_4N_3$ Acetessigsäure-*m*-nitrophenylhydrazon. — Aethylester, Bild., Eig., Ueberf. in Methyl-3-*m*-nitrophenyl-1-pyrazolon-5 *A. Michaelis, H. Behn* 2 2598.

$C_{10}H_{11}O_5N$ *α*-*m*-Phenoxy-buttersäure, Bild., Eig., Anal., Aethylester *C. A. Bischoff* 2 1598.

α-*o*-Nitrophenoxy-buttersäure, Bild., Eig., Anal., Aethylester, Reduct. *C. A. Bischoff* 2 1594.

α-*p*-Nitrophenoxy-buttersäure, Bild., Eig., Anal., Aethylester *C. A. Bischoff* 2 1601.

α-*m*-Phenoxy-*i*-buttersäure, Bild., Eig., Anal., Aethylester *C. A. Bischoff* 2 1598.

α-*o*-Nitrophenoxy-*i*-buttersäure, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in *α*-Dimethyl-phenmorpholon *C. A. Bischoff* 1 935.

α-*p*-Nitrophenoxy-*i*-buttersäure, Bild., Eig., Anal., Aethylester *C. A. Bischoff* 2 1601.

$C_{10}H_{12}ON_2$ *symm.* Allyl-phenyl-harnstoff, Bild., Eig., Einw. von Salzsäure *E. Menne* 1 661.

Methyl-3-nitroso-tetrahydro-*i*-chinolin, Bild., Eig., Anal. *S. Gabriel, J. Colman* 1 992.

N-Phenyl-Propylen-*ps*-harnstoff, Bild., Eig., Anal., Salze *E. Menne* 1 662.

$C_{10}H_{12}O_2N_2$ *p*-Propionylphenyl-harnstoff, Bild., Eig., Anal. *F. Kunckell* 2 2643.

$C_{10}H_{12}O_2N_2$ *α*-Phenylureido-propionsäure, Ueberf. in *β*-Methyl-*γ*-phenyl-hydantoïn *A. Mouneyrat* 2 2394.

$C_{10}H_{12}O_8N_{12}$ Tris-Bisdiazomethan-tetracarbonsäure, Bild., Eig., Anal., Constitut., Ag-Salz, Ueberf. in polym. Bisdiazoessigsäureester u. Bisdiazomethan *A. Hantzsch, O. Silberrad* 1 59, 66, 76.

$C_{10}H_{12}N_2S$ Methyl-phenyl-Aethylen-*ps*-thioharnstoff, Bild., Eig., Anal. d. Jodhydrats *E. Menne* 1 660.

$C_{10}H_{13}ON$ *p*-Amino-*n*-butyrophenon, Bild., Eig., Anal., Acetylverb., Salze *F. Kunckell* 2 2643.

$C_{10}H_{13}O_2N$ ω-Oxyacetyl-*asymm.*-*m*-xylidin, Bild., Eig., Anal. d. *O*-Acetyl- u. Benzoyl-Verb. *F. Kunckell* 2 2651.

$C_{10}H_{13}O_3N$ α-*o*-Aminophenoxy-buttersäure, Bild., Eig. *C. A. Bischoff* 2 1594.

o-Methoxyphenyl-urethan, Bild., Eig., Verh. gg. PCl_5, Ueberf. in *o*-Methoxyphenyl-harnstoff u. *symm.* Phenyl-*o*-anisyl-harnstoff. *J. H. Ransom* 1 203.

Methyl-oxyphenyl-urethan, Bild., Eig., Anal. d. Benzoylverb. *J. H. Ransom* 1 203.

$C_{10}H_{13}O_4N$ Dihydrocollidin-dicarbonsäure. — Diäthylester, Zur Hantzsch'schen Synthese d. — *P. Rabe, A. Billmann* 3 3806.

$C_{10}H_{14}ON_2$ *asymm.*-Aethyl-*i*-Methyl-phenyl-harnstoff (Imino-methyl-phenyl-carbaminsäureäthylester), Bild., Eig., Anal., Pt-Salz, Spalt. *J. Stieglitz, R. H. McKee* 1 809.

asymm.-Methyl-*i*-Aethyl-phenyl-harnstoff (Imino-äthyl-phenyl-carbaminsäureäthylester), Bild., Eig. Anal. *J. Stieglitz, R. H. McKee* 1 809.

p-Nitroso-diäthylanilin, Condensat. mit Malonitril u. Cyanacetamid *F. Sachs* 1 964.

β-*m*-Tolyläthyl-harnstoff, Bild., Eig., Anal. *F. Sommer* 1 1080.

$C_{10}H_{14}OBr_2$ β-Dibrom-campher, Constitut. *H. Czerny* 2 2289.

$C_{10}H_{14}O_2N_2$ *racem.*-Glycerinaldehyd-methylphenylhydrazon, Bild., Eig., Anal. *A. Wohl, C. Neuberg* 3 3100.

Pilocarpidin (von Harnack), Nichtbild. aus Pilocarpin *A. Pinner, E. Kohlhammer* 2 1426.

$C_{10}H_{14}O_3S$ *sec.*-Butylbenzol-*p*-sulfosäure, Bild., Eig., Anal. von Salzen, Ueberf. in *p-sec.*-Butylphenol *T. Estreicher* 1 441.

p-Cymol-sulfosäure, Darst., Eig., Anal. d. Ba-Salzes *P. Klason* 2 2343.

$C_{10}H_{14}NBr$ Dimethyl-1.3-dimethylamino-4-brom-5-benzol, Bild., Eig., Anal. d. Pt-Salzes, Verh. gg. Jodmethyl *E. Fischer, A. Windaus* 2 1970.

$C_{10}H_{15}ON$ Dimethyl-dihydro-*i*-indyliumhydroxyd, Bild., Eig., Anal. von Salzen, Ueberf. in *N*-Methyl-dihydro-*i*-indol *K. Fränkel* 3 2814.

$C_{10}H_{15}OBr$ Brom-campher, Einw. von alkoh. Kali *H. Czerny* 2 2290.

Brom-fenchon, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Fencholensäure, Constitut. *H. Czerny* 2 2288.

$C_{10}H_{15}O_2N$ Aceto-tropinon, Bild., Eig., Anal. d. Pt-Salzes *R. Willstätter, F. Iglauer* 1 364.

α-Camphernitrilsäure, Constitut., Ueberf. in Dimethyl-2.6-hepten-5-nitril-1 *F. Tiemann, M. Kerschbaum, G. Lemme* 3 2953; Verh. d. Amids gg. Brom u. Alkali *F. Tiemann, H. Tigges* 3 2964.

	β-Campher-nitrilsäure, Constitut., Ueberf. in Dimethyl-2.6-hepten-5-nitril-1 *F. Tiemann, M. Kerschbaum, G. Lemme* 3 2953; Constitut., Bild., Eig., Anal. d. Amids, Ueberf. dess. in Aminodihydrolauronolsäure *F. Tiemann, H. Tigges* 3 2960.
$C_{10}H_{15}O_5N$	Methyl-4-amino-2-hepten-2-on-6-dicarbonsäure-3.5. — Diäthylester, Bild., Eig., Anal., Verh. gg. Säuren, Alkalien, Phenylhydrazin *P. Rabe, A. Billmann* 3 3808.
$C_{10}H_{15}O_5N_3$	Fleischsäure s. Sachregister.
$C_{10}H_{16}ON_2$	Base $C_{10}H_{16}ON_2$, Bild. aus α-Campher-nitrilsäureamid, Eig. *F. Tiemann, H. Tigges* 3 2964.
$C_{10}H_{19}OS$	Methyl-äthyl-benzyl-sulfiniumhydroxyd. — Chlorid, Bild., Eig., Anal. d. Pt-Doppelsalzes *D. Stroemholm* 1 834.
$C_{10}H_{17}ON$	i-Propyl-5-heptanon-2-nitril-7, Bild., Eig., Anal., Semicarbazon, Verseif. u. Umlager., Abbau *F. Mahla, F. Tiemann* 2 1936.
	Verb. $C_{10}H_{17}ON$, Bild. aus i-Propyl-5-heptanon-2-nitril-7, Eig., Anal., Ueberf. in i-Carvon *F. Mahla, F. Tiemann* 2 1937.
$C_{10}H_{17}O_5N_3$	Fleischsäure (α-Antipepton) s. Sachregister.
$C_{10}H_{18}ON_2$	α,α'-Tetramethyl-pyrrolincarbonsäure-methylamid, Bild., Eig. Anal., Methylir. *H. Pauly, C. Boehm* 1 922.
$C_{10}H_{18}O_3N_2$	Säure $C_{10}H_{18}O_3N_2$ (vom Schmp. 173°), Bild. aus β-Campher-nitrilsäureamid, Eig, Anal., Constitut., Ueberf. in Aminodihydrocampholytsäureanhydrid *F. Tiemann, H. Tigges* 3 2964.
	Säure $C_{10}H_{18}O_3N_2$ (vom Schmp. 199—200°), Bild. aus α-Campher-nitrilsäureamid, Eig., Anal., Ueberf. in Aminodihydrolauronolsäureanhydrid *F. Tiemann, H. Tigges* 3 2964.
$C_{10}H_{20}OS_2$	Methyl-3-dithioäthyl-2.2-pentanon-4 (Methyl-3-acetylaceton-mercaptol), Bild., Eig., Oxydat. *Th. Posner* 3 2991.
$C_{10}H_{20}O_5S_2$	Methyl-3-diäthylsulfon-2.2-pentanon-4 (Methyl-3-acetylaceton-disulfon), Bild., Eig., Anal. *Th. Posner* 3 2991.
	Methyl-4-diäthylsulfon-2.2-pentanon-3 (Acetyl-i-butyryl-disulfon), Bild., Eig. *Th. Posner* 3 2988.
$C_{10}H_{24}ON$	Methyl-äthyl-propyl-i-butyl-ammoniumhydroxyd. — Chlorid, Unterscheid. d. α- u. β-—, Eig., Spaltbark. *J. A. Le Bel* 1 1003.

10 IV

$C_{10}H_4O_2ClBr$	Chlor-3-brom-4-naphtochinon-1.2, Bild., Eig., Anal., Einw. von Anilin u. Methylenverbb. *H. Hirsch* 2 2412.
$C_{10}H_6OClJ$	Chlor-4-jodoso-1-naphtalin, Bild., Eig. *C. Willgerodt, P. Schlösser* 1 694.
$C_{10}H_7O_4N_4Cl$	Methyl-3-o,p-dinitrophenyl-1-chlor-5-pyrazol, Bild., Eig., Anal. *A. Michaelis, H. Behn* 2 2601.

$C_{10}H_7O_4N_4Br$ Methyl-3-*o,p*-dinitrophenyl-1-brom-5-pyrazol, Bild., Eig., Anal. *A. Michaelis, H. Behn* 2 2605.

$C_{10}H_7N_2ClBr_2$ Methyl-3-*p*-bromphenyl-1-chlor-5-brom-4-pyrazol, Bild., Eig., Anal. *A. Michaelis, G. Schwabe* 2 2612.

$C_{10}H_7N_2Cl_2Br$ Methyl-3-*p*-bromphenyl-1-dichlor-4.5-pyrazol, Bild., Eig., Anal., Jodmethylat *A. Michaelis, G. Schwabe* 2 2612.

$C_{10}H_8ONCl$ Methoxy-4-chlor-1-*i*-chinolin, Bild., Eig., Anal. *S. Gabriel, J. Colman* 1 987.

Methyl-3-oxy-4-chlor-1-*i*-chinolin, Bild., Eig., Anal., Methyläther, Einw. von HJ *S. Gabriel, J. Colman* 1 991.

Bz-Oxy-α-chlor-lepidin, Darst. aus *Bz*-Oxy-lepidon *E. Besthorn* 3 3449 Anm.

$C_{10}H_8ONBr$ Brom-4-form-naphtalid-1, Bild., Eig., Anal. *F. D. Chattaway, K. J. Orton* 2 2899.

$C_{10}H_8ONJ_3$ Trijod-*i*-chinolin-methylhydroxyd. — Jodid, Bild., Eig., Anal. *A. Edinger, A. Schumacher* 3 2890.

$C_{10}H_8O_2N_2Cl$ Methyl-3-*m*-nitrophenyl-1-chlor-5-pyrazol, Bild., Eig., Anal., Bromir. *A. Michaelis, H. Behn* 2 2598.

Methyl-3-*o*-nitrophenyl-1-chlor-5-pyrazol, Bild., Eig., Anal., Bromir. *A. Michaelis, H. Behn* 2 2599.

Methyl-3-*p*-nitrophenyl-1-chlor-5-pyrazol, Bildd., Eig., Anal., Constitut., Bromir, Einw. von Jodmethyl, Reduct. *A. Michaelis, H. Behn* 2 2596, 2600.

$C_{10}H_8O_2N_2Br$ Methyl-3-*p*-nitrophenyl-1-brom-5-pyrazol, Bild., Eig., Anal. *A. Michaelis, H. Behn* 2 2605.

$C_{10}H_8N_2ClBr$ Methyl-3-*p*-bromphenyl-1-chlor-5-pyrazol, Bild., Eig., Anal., Pt-Salz, Jod-, Brom- u. Chlor-Methylat, Ueberf. in Methyl-3-*p*-bromphenyl-1-Brom-5-, -Chlor-5-brom-4-, -Dibrom-4.5- u. -Dichlor-4.5-Pyrazol, Nitro- u. Amino-Derivate, Reduct. zu Methyl-3-phenyl-1-pyrazolin *A. Michaelis, G. Schwabe* 2 2608.

Methyl-3-phenyl-1-chlor-5-brom-4-pyrazol, Nitrir. *A. Michaelis, H. Behn* 2 2597.

$C_{10}H_9ON_2Cl$ Methyl-3-*p*-oxyphenyl-1-chlor-5-pyrazol, Bild., Eig., Anal. *A. Michaelis, H. Behn* 2 2602.

$C_{10}H_9ON_2Br$ Methyl-3-*p*-bromphenyl-1-pyrazolon-5, Darst., Eig., Anal., Benzylidenverb., Ueberf. in Methyl-3-*p*-bromphenyl-1-chlor-5-pyrazol *A. Michaelis, G. Schwabe* 2 2607.

Methyl-4-phenyl-1-brom-3-pyrazolon-5, Bild., Eig., Anal. *F. Fichter, J. Enzenauer, E. Uellenberg* 1 499.

$C_{10}H_9O_3NS$ Naphtylamin-1-sulfosäure-4 (Naphthionsäure), Tetrazofarbstoff mit *o,o'*-Dichlorbenzidin *P. Cohn* 3 3554.

Naphtylamin-2-sulfosäure-6, Einw. unterchlorig. Säure *W. Meigen, W. Normann* 2 2713.

$C_{10}H_9O_3N_2Br$ *ana*-Nitro-*β*-brom-chinolin-methylhydroxyd, Theoret. üb. d. Bild. von Alkoholaten d. — *H. Decker* 2 1717.

$C_{10}H_9O_7NS_2$ Amino-1-naphtol-8-disulfosäure-4.6, Verwend. mit

Sulfanilsäure zum Nachweis von Nitriten im Trinkwasser *H. Erdmann* **1** 213.

$C_{10}H_9N_3ClBr$ Methyl-3-amino-*p*-bromphenyl-1-chlor-5-pyrazol, Bild., Eig., Anal. *A. Michaelis, G. Schwabe* **2** 2613.

$C_{10}H_{10}O_2NCl$ Aethyl-*Bz*-chlor-phenmorpholon, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* **2** 1594.

$C_{10}H_{10}NBrS$ *β*-Methyl-*μ*-*p*-bromphenyl-thiazolin, Bild., Eig., Anal. von Salzen *F. Saulmann* **2** 2637.

$C_{10}H_{11}O_3N_2Cl$ *ω*-Chloracetyl-nitro-*asymm.*-*m*-xylidin. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal. *F. Kunckell* **2** 2651.

$C_{10}H_{12}ONCl$ *ω*-Chloracetyl-*asymm.*-*m*-xylidin, Bild., Eig., Anal., Acetylverb., Nitrir. *F. Kunckell* **2** 2651.

$C_{10}H_{12}ONBr$ *α*-Brompropionyl-*o*-toluidin. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal. von 2 isom. — *F. Kunckell* **2** 2653.

$C_{10}H_{12}O_2NBr$ *α*-Bromacet-*p*-phenetidid, Bild., Eig., Anal., Einw. von Guajacol *C. A. Bischoff* **1** 1895.

$C_{10}H_{13}ONS$ *α*,*α'*-Lutidyl-*γ*-acetonyl-sulfid, Bild., Eig., Anal., Salze, Oxim *W. Marckwald, W. Klemm, H. Trabert* **2** 1563.

$C_{10}H_{13}ON_2Cl$ *β*-Chlorpropyl-phenyl-harnstoff, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in *N*-Phenyl-propylen-*ps*-harnstoff *E. Menne* **1** 661.

$C_{10}H_{13}OCl_2J$ Dichloräthyl-*m*-xylyl-jodiniumhydroxyd, Bild., Eig, Anal. von Salzen *C. Willgerodt, C. A. Howells* **1** 850.

$C_{10}H_{13}O_2N_3S$ Methylanilimino-carbaminothioglykolsäure, Bild., Eig., Anal. *C. Harries, E. Klamt* **1** 1155.

$C_{10}H_{13}O_4NS$ *racem.* *α*-Benzolsulfamino-buttersäure, Bild., Eig., Anal. *E. Fischer, A. Mouneyrat* **2** 2389.

$C_{10}H_{13}O_5N_3S$ *α*-Benzolsulfosemicarbazino-propionsäure. — Aethylester, Bild., Eig., Anal. *J. R. Bailey, S. F. Acree* **2** 1536.

$C_{10}H_{14}ON_2S$ *β*-Oxypropyl-phenyl-thioharnstoff, Bild., Eig., Anal. *E. Strauss* **3** 2826.

$C_{10}H_{15}O_2N_2Br_3$ Verb. $C_{10}H_{15}O_2N_2Br_3$ (von Chastaing), Nichtbild. aus Dibrompilocarpin-bromhydrat-perbromid *A. Pinner, E. Kohlhammer* **2** 1428.

$C_{10}H_{15}O_4N_2Br$ Brom-carpinsäure, Bild., Eig., Anal., Salze, Verb. gg. Baryt *A. Pinner, E. Kohlhammer* **2** 1429; Einw. von Barytwasser *dies.* **2** 2359.

$C_{10}H_{16}ONBr$ Trimethyl-Methyl-1-brom-3-phenyl-4-Ammoniumhydroxyd. — Jodid, Bild., Eig., Anal. *E. Fischer, A. Windaus* **2** 1970.

Trimethyl-Methyl-1-brom-5-phenyl-2-Ammoniumhydroxyd. — Jodid, Bild., Eig., Anal. *E. Fischer, A. Windaus* **2** 1969.

Trimethyl-Methyl-1-brom-6-phenyl-3-Ammoniumhydroxyd. — Jodid, Bild., Eig., Anal. *E. Fischer, A. Windaus* **2** 1970.

10 V

$C_{10}H_5O_4N_4ClBr$ Methyl-3-dinitro-*p*-bromphenyl-1-chlor-5-pyrazol, Bild., Eig., Anal. *A. Michaelis, G. Schwabe* **2** 2613.

$C_{10}H_7O_2N_3ClBr$ Methyl-3-nitro-*p*-brom-phenyl-1-chlor-5-pyrazol, Bild., Eig., Anal., Reduct. *A. Michaelis, G. Schwabe* 2 2618.
Methyl-3-*m*-nitrophenyl-1-chlor-5-brom-4-pyrazol, Bild., Eig., Anal. *A. Michaelis, H. Behn* 2 2599.
Methyl-3-*o*-nitrophenyl-1-chlor-5-brom-4-pyrazol, Bild., Eig., Anal. *A. Michaelis, H. Behn* 2 2600.
Methyl-3-*p*-nitrophenyl-1-chlor-5-brom-4-pyrazol, Bild. aus Methyl-3-*p*-nitrophenyl-1-chlor-5-pyrazol u. Methyl-3-phenyl-1-chlor-5-brom-4-pyrazol, Eig., Anal. *A. Michaelis, H. Behn* 2 2597, 2600.

$C_{10}H_7O_3NJ_2S$ Dijod-*o*-toluchinolin-sulfosäure, Bild., Eig., Anal., Ba-Salz *A. Edinger, A. Schumacher* 3 2891.

C_{11}-Gruppe.

$C_{11}H_{12}$ *p*-*i*-Propylphenyl-acetylen, Bild., Eig., Anal. *F. Kunckell, R. Koritsky* 3 3262.
symm. Trimethylphenyl-acetylen, Bild., Eig., Anal. *F. Kunckell, R. Koritsky* 3 3263.

$C_{11}H_{16}$ Pentamethyl-benzol, Jodir. *A. Edinger, P. Goldberg* 3 2881; Bromir. mittels Bromschwefel *dies.* 3 2885.

— 11 II —

$C_{11}H_8O_2$ α-Naphtoësäure, Bild. aus Naphtoyl-benzoësäure *S. Gabriel, J. Colman* 1 448; Thiazoline u. Oxazoline aus — *F. Saulmann* 2 2635.
β-Naphtoësäure, Bild. aus Naphtanthrachinon *S. Gabriel, J. Colman* 1 449; Thiazoline u. Oxazoline aus — *F. Saulmann* 2 2634.

$C_{11}H_8O_3$ Indenoxalsäure. — Aethylester, Bild., Eig. *W. Wislicenus* 1 773; Bild., Eig., Anal., Kuppel. mit Diazobenzol *J. Thiele* 1 851; Bild., Eig., Anal., Aethylester u. *p*-Nitrobenzoylderiv. dess. *ders.* 3 3400.

$C_{11}H_8N_4$ Phenyl-9-purin, Bild., Eig., Anal. *E. Fischer, W. v. Loeben* 2 2281.

$C_{11}H_{10}O_2$ Allo-cinnamylidenessigsäure, Siede- u. Sublimations-Punkt im Vacuum, Bild. von Phenyl-4-butadiën-1.3 aus — *C. Liebermann, C. N. Rüber* 2 2400.
Cinnamyliden-essigsäure, Siede- u. Sublimations-Punkt im Vacuum *C. Liebermann, C. N. Rüber* 2 2400.

$C_{11}H_{10}O_4$ Benzoylacetessigsäure. — Aethylester, Einw. auf Brom-5-indon-7 *S. Schlossberg* 2 2432.
Phenyl-itaconsäure, Bild. aus Phenyl-paraconsäure, Eig., Anal. *F. Fichter, C. Dreyfus* 2 1453.
Phenyl-paraconsäure, Ueberf. in Phenyl-itaconsäure u. Phenyl-*i*-paraconsäure *F. Fichter, C. Dreyfus* 2 1453.
i-Phenyl-paraconsäure, Bild. aus Phenyl-brom-paraconsäure, Eig. *R. Fittig* 1 1294; Bild. aus Phenylparaconsäure, Eig., Anal., Ag-Salz *F. Fichter, C. Dreyfus* 2 1454.

$C_{11}H_{10}N_4$ *p*-Dimethylaminophenyl-α-cyan-azomethin-carbonsäurenitril, Bild., Eig., Anal., Spalt. *F. Sachs* 1 963.

$C_{11}H_{11}N$ *p*-Methyl-chinaldin, Reduct. zur Dihydroverb. *O. Doebner, E. Bischkopff* 1 678.

$C_{11}H_{11}Cl$ *p*-*i*-Propylphenyl-chlor-acetylen, Bild., Eig., Anal. *F. Kunckell, R. Koritzky* 3 3262.

symm. Trimethylphenyl-chlor-acetylen, Bild., Eig., Anal. *F. Kunckell, R. Koritzky* 3 3263.

$C_{11}H_{12}O_3$ α-Benzyl-acetessigsäure, — Aethylester, Nitrosir. mittels Aethylnitrit, Ueberf. in α-Oximino-hydrozimmtsäureester *W. Dieckmann, A. Groeneveld* 1 600 Anm.; Verh. gg. Na-Aethylat *W. Dieckmann* 2 2682.

Brenzcatechino-α-oxy-*i*-valeriansäurelacton, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 2 1676.

Methoxy-2-ω-acetylacetophenon, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in β-Methylchromon *M. Bloch, St. v. Kostanecki* 2 1998.

$C_{11}H_{12}O_5$ α-Salicyloxy-buttersäure, Bild., Eig., Anal., Diäthylester *C. A. Bischoff* 1 1402.

α-Salicyloxy-*i*-buttersäure, Bild., Eig., Anal., Diäthylester *C. A. Bischoff* 1 1403.

$C_{11}H_{12}N_2$ Methyl-3-*p*-tolyl-1-pyrazol, Bild. aus Methyl-3-*p*-tolyl-1-chlor-5-pyrazol, Eig. *A. Michaelis, Th. Sudendorf* 2 2618.

Methyl-5-*p*-tolyl-1-pyrazol, Bild., Eig., Anal., Pt-Salz *C. Bülow, A. Schlesinger* 3 3365.

$C_{11}H_{12}Cl_2$ *p*-*i*-Propyl-α,β-dichlor-styrol, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in *p*-*i*-Propylphenyl-chlor- u. *p*-*i*-Propyl-Acetylen *F. Kunckell, R. Koritzky* 3 3262.

symm. Trimethyl-α,β-dichlor-styrol, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in *symm.* Trimethylphenyl-chlor- u. *symm.* Trimethylphenyl-Acetylen *F. Kunckell, R. Koritzky* 3 3263.

$C_{11}H_{13}N$ Anilino-*cyclo*-penten, Bild., Eig., Anal., Mol.-Gew., Salze, Acetyl- u. Benzoyl-Verb., Diphenyl- u. Diphenylthio-Harnstoff, Nitrosoderiv. u. Reduct. dess., Einw. von Na + Amylalkohol *F. Noeldechen* 3 3349.

isom. Anilino-*cyclo*-penten, Bild., Eig., Anal. von Salzen *F. Noeldechen* 3 3352.

p-Methyl-dihydrochinaldin, Bildd., Eig., Anal. d. Pt-Salzes *O. Doebner, E. Bischkopff* 1 678.

$C_{11}H_{14}O$ Aethoxy-5-hydrinden, Bild., Eig., Anal. *J. Moschner* 1 740.

$C_{11}H_{14}O_2$ α-Aethyl-hydrozimmtsäure, — Aethylester, Bild., Eig., Anal. *W. Dieckmann* 2 2682.

$C_{11}H_{14}O_3$ α-*m*-Kresoxy-buttersäure, Bild., Eig., Anal., Aethylester *C. A. Bischoff* 1 1255.

α-*o*-Kresoxy-buttersäure, Bild., Eig., Anal., Aethylester *C. A. Bischoff* 1 1251.

α-*p*-Kresoxy-buttersäure, Bild., Eig., Anal., Aethylester *C. A. Bischoff* 1 1258.

	α-*m*-Kresoxy-*i*-buttersäure, Bild., Eig., Anal., Aethylester *C. A. Bischoff* 1 1256.
	α-*o*-Kresoxy-*i*-buttersäure, Bild., Eig., Anal., Aethylester *C. A. Bischoff* 1 1252.
	α-*p*-Kresoxy-*i*-buttersäure, Bild., Eig., Anal., Aethylester *C. A. Bischoff* 1 1259.
	α-Phenoxy-*i*-valeriansäure, Bild., Eig., Anal., Aethylester *C. A. Bischoff* 1 936.
	α-*m*-Xylenoxy-propionsäure, Bild., Eig., Anal. d. Aethylesters *C. A. Bischoff* 1 1264.
	α-*o*-Xylenoxy-propionsäure, Bild., Eig., Anal., Aethylester *C. A. Bischoff* 1 1262.
	α-*p*-Xylenoxy-propionsäure, Bild., Eig., Anal., Aethylester *C. A. Bischoff* 1 1267.
$C_{11}H_{14}O_4$	*α*-Guajacoxy-buttersäure, Bild., Eig., Anal., Aethylester *C. A. Bischoff* 1 1395.
	α-Guajacoxy-*i*-buttersäure, Bild., Eig., Anal., Aethylester *C. A. Bischoff* 1 1395.
	Phloracetophenon-trimethyläther, Condensat. mit Anissäureäthylester *J. Czajkowsky, St. v. Kostanecki, J. Tambor* 2 1991; Condensat. mit Piperonyl- u. Veratrum-Säureäthylester *St. v. Kostanecki, A. Rózycki, J. Tambor* 3 3413.
$C_{11}H_{14}N_2$	*unsymm.*-*Cyclo*-pentenyl-phenyl-hydrazin, Bild., Eig., Chlorhydrat *F. Noelting* 3 3351.
$C_{11}H_{15}N$	Aethyl-allyl-anilin, Bild., Einw. von Bromcyan *J. v. Braun* 2 2733; Berichtig. bz. Darstell. d. — *ders.* 3 2965.
$C_{11}H_{15}J$	Pentamethyl-jod-benzol, Bild., Eig., Anal. *A. Edinger, P. Goldberg* 3 2881.
$C_{11}H_{16}O_8$	*β*,*β*-Dimethyl-pentan-*α*,*γ*,*γ*,*ε*-tetracarbonsäure. — Tetraäthylester, Bild., Eig., Anal. *A. Michael* 3 3748.
$C_{11}H_{16}N_2$	*N*-*o*-Aminophenyl-piperidin. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal., Einw. von Phosgen *B. Kühn* 3 2903.
$C_{11}H_{17}N$	Aethyl-propyl-anilin, Verh. gg. Bromcyan *J. v. Braun* 2 1449.
	Aethyl-*i*-propyl-anilin, Bild., Eig., Anal., Einw. von Bromcyan *J. v. Braun* 2 2732.
$C_{11}H_{18}O_2$	Undecolsäure, Anlager. von HBr, Ueberf. in $\vartheta\iota$-Undecylensäure *F. Krafft, R. Seldis* 3 3571.
$C_{11}H_{19}N$	$\iota\varkappa$-Undecylensäurenitril, Bild., Eig., Anal., Reduct., Einw. von Hydroxylamin *F. Krafft, F. Tritschler* 3 3581.
$C_{11}H_{20}O_2$	$\vartheta\iota$-Undecylensäure, Bild. aus Undecolsäure, bezw. deren Hydrobromat, Eig., Anal., Salze, Dibromid, Oxydat., Amid *F. Krafft, R. Seldis* 3 3572.
	$\iota\varkappa$-Undecylensäure, Anlager. von HBr, Ueberf. in Brassylsäure *F. Krafft, R. Seldis* 3 3573; Darst., Eig., Anal. d. Chlorids, Anhydrids u. Nitrils *F. Krafft, F. Tritschler* 3 3580.

$C_{11}H_{20}O_{10}$ Bassorin, Isolir. aus Faden-Traganth, Eig., Anal., Beziehungen zum Galactoaraban von v. Lippmann, Ueberf. in Oxybassorin *A. Hilger, W. E. Dreyfus* 1 1183.

Galactoaraban (von v. Lippmann), Beziehungen zum Bassorin *A. Hilger, W. E. Dreyfus* 1 1183.

Galactoarabinose, Bild. aus Lactobionsäure, Eig., Osazon, Benzylphenylhydrazon, Spalt. *O. Ruff, G. Ollendorf* 2 1802.

$C_{11}H_{23}N$ Undecenylamin, Bild., Eig., Anal., Benzoylverb., Einw. von Phenylsenföl u. CS_2 *F. Krafft, F. Tritschler* 3 3581.

11 III

$C_{11}H_5O_4Br_3$ β-Bromcarmin, Darst., Eig., Anal., *p*-Toluidinsalz *C. Liebermann, P. Höring, F. Wiedermann* 1 156.

$C_{11}H_5N_4Cl_3$ Phenyl-9-trichlor-2.6.8-purin, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Phenyl-9-chlor-2(?)-purin *E. Fischer, W. v. Loeben* 2 2278.

$C_{11}H_7N_4Cl$ Phenyl-9-chlor-2-purin, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Phenyl-9-jod-2(?)-purin *E. Fischer, W. v. Loeben* 2 2279.

$C_{11}H_7N_4J$ Phenyl-9-jod-2(?)-purin, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Phenyl-9-purin *E. Fischer, W. v. Loeben* 2 2280.

$C_{11}H_8OCl_4$ Bis-α,β-dichloräthylen-anisol, Bild., Eig., Anal. *F. Kunckell, K. Eras* 3 3265.

$C_{11}H_8OS$ α-Thionaphtoësäure, Thiazoline aus — *F. Saulmann* 2 2635.

β-Thionaphtoësäure, Thiazoline aus — *F. Saulmann* 2 2634.

$C_{11}H_8O_3N_4$ Phenyl-9-harnsäure, Bild., Eig., Anal., Salze, Ueberf. in Phenyl-9-oxy-8-dichlor-2.6-purin, Methylir. *E. Fischer* 2 1704.

$C_{11}H_9O_3N$ Acetonyl-phtalimid, Umlager. in Aceto-3-oxy-4-*i*-carbostyril *S. Gabriel, J. Colman* 2 2631.

Aceto-3-oxy-4-*i*-carbostyril, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in *i*-Carbostyril, Einw. von Phenylhydrazin *S. Gabriel, J. Colman* 2 2631.

α-Chinolon-γ-essigsäure, Bild., Eig., Anal., Ag-Salz, Aethylester, Ueberf. in γ-Lepidon *E. Besthorn, E. Garben* 3 3445.

$C_{11}H_9O_3N_3$ Furfurol-*p*-nitrophenylhydrazon, Bild., Eig., Anal. *F. Feist* 2 2098.

Oxal-α-chinolylhydrazidsäure. — Aethylester, Bild. Eig., Anal. *W. Marckwald, E. Meyer* 2 1886.

$C_{11}H_9O_4N$ *Bz*-Oxy-α-chinolon-γ-essigsäure, Bild., Eig., Anal., Bild. von *Bz*-Oxy-γ-lepidon aus —, Aethylester *E. Besthorn, E. Garben* 3 3452.

α-Phtalimino-propionsäure. — Aethylester, Bild., Eig., Anal., Einw. von Na-Methylat *S. Gabriel, J. Colman* 1 988.

$C_{11}H_9O_4Br$ Phenyl-brom-paraconsäure, Einw. von Na-Amalgam *R. Fittig* 1 1294.

$C_{11}H_9O_5N$ Indoxyl-*N*-essig-C-carbonsäure. — Methylester, Bild., Eig. *D. Vorländer, E. Mumme* 3 3183.

$C_{11}H_9N_3S$ Methylnaphtriazolyl-mercaptan, Bild., Eig., Anal. *W. Marckwald, M. Chain* 2 1897.

$C_{11}H_9N_3S_2$ Phenyl-4-dicyan-2.6-dihydroazdithin, Bild., Eig., Anal. *G. Hellsing* 2 1777.

$C_{11}H_{10}O_2N_2$ Methyl-3-phenyl-1-pyrazol-carbonsäure-4, Bild. aus d. Dicarbonsäure-4.5, Eig., Anal. *C. Bülow* 3 3269.

Methyl-5-phenyl-1-pyrazol-carbonsäure-4, Bild. aus Methyl-5-phenyl-1-pyrazoldicarbonsäure-3.4, Eig., Anal., Ueberf. in Methyl-5-phenyl-1-pyrazol *F. Stolz* 1 264; Bild. aus Methyl-5-phenyl-1-pyrazol-dicarbonsäure-3.4, Eig. *C. Bülow* 3 3269.

Methyl-phenyl-uracil, Bild. aus Phenylaraminocrotonsäureester, Eig., Anal. *R. Behrend, F. C. Meyer* 1 628.

$C_{11}H_{10}O_2N_4$ *α*-Pyrrolaldehyd-*p*-nitrophenylhydrazon, Bild., Eig., Anal. *E. Bamberger, G. Djierdjian* 1 540.

$C_{11}H_{10}O_3N_2$ *Hz*-Amino-*a*-chinolon-*γ*-essigsäure, Bild., Eig., Anal., Ca-Salz, Aethylester, Abspalt. von CO_2, Diazotir. *E. Besthorn, E. Garben* 3 3450.

Methyl-4-phenyl-1-pyrazolon-5-carbonsäure-3, Ueberf. in Methyl-4-phenyl-1-pyrazolon-5 *F. Fichter, J. Enzenauer, E. Uellenberg* 1 497.

ana-Nitro-*N*-äthylchinolon, Bild. aus Chinolin-äthyliumnitrat *H. Decker* 2 2277.

$C_{11}H_{10}O_3Cl_2$ Di-chloracetyl-anisol, Ueberf. in *Bis*-*α*, *β*-dichloräthylenanisol *F. Kunckell, K. Eras* 3 3265.

$C_{11}H_{10}O_4N_4$ Phenyl-9-*ps*-harnsäure, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Phenyl-9-harnsäure *E. Fischer* 1 1703.

$C_{11}H_{10}O_5Br_2$ Dibrom-3.5-salicylaldehyddiacetat. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Acetyl-dibrom-3.5-salicylaldehyd *H. Simonis, G. Wenzel* 2 1964.

$C_{11}H_{10}N_2Cl_2$ Methyl-3-*p*-tolyl-1-dichlor-4.5-pyrazol, Bild., Eig., Anal. *A. Michaelis, Th. Sudendorf* 2 2617.

$C_{11}H_{10}N_2S$ *α*-Naphtyl-thiocarbamid, Bild., Eig., Anal., isom. Acetylverbb. *A. Hugershoff, W. Chr. König* 3 3031; Verh. ders. gg. Natronlauge *dies.* 3 3033; — Acetylverb., Bild., Eig., Anal. *dies.* 3 3031; Verh. gg. Natronlauge *dies.* 3 3033.

β-Naphtyl-thiocarbamid, Bild., Eig., Anal., isom. Acetylverbb. *A. Hugershoff, W. Chr. König* 3 3032; Verh. ders. gg. Natronlauge *dies.* 3 3033. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal. *dies.* 3 3032; Verh. gg. Natronlauge *dies.* 3 3033.

$C_{11}H_{11}ON$ Aethyl-3-*i*-carbostyril, Bild. aus d. Oxy-4-Derivat, Eig. *S. Gabriel, J. Colman* 1 995.

N-Aethyl-*a*-chinolon, Leuchten d. — *H. Decker* 2 2277.

$C_{11}H_{11}O_2N$ Aethyl-3-oxy-4-*i*-carbostyril, Bild., Eig., Anal., Chlorhydrat, Ueberf. in Aethyl-3-*i*-carbostyril *S. Gabriel, J. Colman* 1 995.

Methyl-3-methoxy-4-*i*-carbostyril, Bild., Eig., Anal. *S. Gabriel, J. Colman* 1 990.

N-*p*-Tolyl-succinimid, Elektrolyt. Reduct. *J. Tafel, M. Stern* 2 2235.

$C_{11}H_{11}O_2N_3$ *p*-Dimethylaminophenyl-*μ*-cyan-azomethin-carbonsäure. — Amid, Bild., Eig., Anal. *F. Sachs* 1 964.

$C_{11}H_{11}O_3N_3$ Aethyl-3-phenyl-1-acitriazol-5-carbonsäure-4. — Amid, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Aethyl-3-phenyl-1-oxy-5-triazol *H. Rupe, H. Labhardt* 1 240.

Phenyl-5-oxy-3-triazol-propionsäure-1, Bild., Eig., Anal, Salze, Ester, Acylverbb., Amid, Einw. von Formaldehyd *J. R. Bailey, S. F. Acree* 2 1525.

$C_{11}H_{11}O_4N$ Acetylmalonanilidsäure. — Aethylester, Bild., Eig., Anal., Spalt. *W. Dieckmann* 2 2004.

β-Phenylamino-glutaconsäure, Bild., Eig., Anal. d. Diäthylesters u. d. Anilids vom Monoäthylester; Ueberf. ders. in 2-Chinolon-4-essigsäure *E. Besthorn, E. Garben* 3 3439.

$C_{11}H_{11}O_6N$ Anildiessig-o-carbonsäure (Diessiganthranilsäure), Bild., Eig, Anal., Trimethylester, Ueberf. in Indigodiessigsäure u. Indoxylesteressigsäure-methylester *D. Vorländer, E. Mumme* 3 3182.

$C_{11}H_{11}N_2Cl$ Methyl-3-*p*-tolyl-1-chlor-5-pyrazol, Bild., Eig., Anal., Salze, Jod-, Brom- u. Chlor-Methylat, Bromir., Chlorir., Nitrir., Reduct., Oxydat. *A. Michaelis, Th. Sudendorf* 2 2615.

$C_{11}H_{12}ON_2$ Cyclopentenyl-phenyl-nitrosamin, Bild., Eig., Reduct. *F. Noelldechen* 3 3351.

Dimethyl-2.3-phenyl-1-pyrazolon-5 (Antipyrin), Verh. im Thierkörper, Umwandl. in eine Oxyantipyringlucuronsäure *D. Lawrow* 2 2344; Bild. aus d. Halogenalkylaten d. Methyl-3-phenyl-1-Chlor-5- u. -Brom-5-Pyrazols *A. Michaelis, H. Behn* 2 2595, 2605.

$C_{11}H_{12}ON_4$ *α*-Lepidyl-semicarbazid, Bild., Eig., Anal. *W. Marckwald, M. Chain* 2 1896.

$C_{11}H_{12}O_2N_2$ *β*-Aethyl-*γ*-phenyl-hydantoïn, Bild., Eig., Anal. *A. Mouneyrat* 2 2395.

$C_{11}H_{12}O_3N_2$ Phenylaramino-crotonsäure. — Aethylester, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Methyl-phenyl-urazol *R. Behrend, F. C. Meyer* 1 622.

$C_{11}H_{12}O_6N_4$ Trinitro-2.4.6-phenyl-piperidin, Bild., Eig. *E. Wedekind* 1 430.

$C_{11}H_{12}N_2S$ Thioantipyrin (Thiopyrin), Bild., Eig., Anal. *A. Michaelis, H. Bindewald* 3 2874.

$C_{11}H_{13}ON$ Chinolin-äthylhydroxyd. — Nitrat, Darst., Nitrir. *H. Decker* 2 2276.

β, *γ*-Dimethyl-*α*-phenyl-oxazolin, Bild., Eig., Anal. von Salzen *E. Strauss* 3 2829.

N-*p*-Tolyl-pyrrolidon, Bild., Eig., Anal. *J. Tafel, M. Stern* 2 2236.

$C_{11}H_{13}ON_3$ Methyl-4-äthyl-3-phenyl-1-acltriazol-5, Bild., Eig., Anal. *H. Rupe, H. Labhardt* 1 242.

$C_{11}H_{13}OCl$ *p*-Chloracetyl-cumyl-keton, Bild., Eig., Ueberf. in *p*-*i*-Propyl-α,β-dichlor-styrol *F. Kunckell, R. Koritsky* 3 3262.

ω-Chloracetyl-mesitylen, Ueberf. in *symm.*-Trimethyl-α,β-dichlor-styrol *F. Kunckell, R. Koritsky* 3 3263.

$C_{11}H_{13}O_4N_3$ Lävulinsäure-*p*-nitrophenylhydrazon, Bild., Eig., Anal. *F. Feist* 2 2099.

$C_{11}H_{13}O_5N$ α-*m*-Nitrophenoxy-*i*-valeriansäure, Bild., Eig., Anal., Aethylester *C. A. Bischoff* 2 1599.

α-*o*-Nitrophenoxy-*i*-valeriansäure, Bild., Eig., Anal. d. Aethylesters *C. A. Bischoff* 2 1595.

α-*p*-Nitrophenoxy-*i*-valeriansäure, Bild., Eig., Anal., Aethylester *C. A. Bischoff* 2 1601.

$C_{11}H_{13}NS$ β,γ-Dimethyl-μ-phenyl-thiazolin, Bild., Eig., Anal. von Salzen *E. Strauss* 3 2829.

μ-*o*-Xylyl-thiazolin, Bild., Eig., Anal. von Salzen *P. Goldberg* 3 2823.

$C_{11}H_{14}ON_2$ Allyl-Methyl-phenyl-Harnstoff, Bild., Eig., Umlager. *E. Menne* 1 662.

Allyl-*m*-tolyl-harnstoff, Bild., Eig., Anal., Umlager. *E. Menne* 1 663.

Allyl-*o*-tolyl-harnstoff, Bild., Eig., Einw. von Salzsäure *E. Menne* 1 662.

Allyl-*p*-tolyl-harnstoff, Bild., Eig., Einw. von Salzsäure *E. Menne* 1 663.

Methyl-phenyl-Propylen-*ps*-harnstoff, Bild., Eig., Anal. d. Pikrats *E. Menne* 1 662.

N-*m*-Tolyl-Propylen-*ps*-harnstoff, Bild., Eig., Anal., Salze *E. Menne* 1 663.

N-*o*-Tolyl-Propylen-*ps*-harnstoff, Bild., Eig., Anal., Salze *E. Menne* 1 662.

N-*p*-Tolyl-Propylen-*ps*-harnstoff, Bild., Eig., Anal., Salze *E. Menne* 1 664.

$C_{11}H_{14}O_2N_2$ Allyl-*o*-anisyl-harnstoff, Bild., Eig., Anal., Einw. von Salzsäure *E. Menne* 1 664.

o-Anisyl-Propylen-*ps*-harnstoff, Bild., Eig., Anal., Salze *E. Menne* 1 665.

$C_{11}H_{14}O_2N_4$ Acetessigsäuremethylamid-azo-anilin. — Acetylverb. (Acetessigsäuremethylamid-azo-*p*-acetanilid), Bild., Eig., Anal. *C. Bülow* 1 193.

$C_{11}H_{14}O_3N_2$ α-Phenylureido-buttersäure (Aethyl-phenyl-hydantoinsäure), Bild., Eig., Anal., Ueberf. in β-Aethyl-γ-phenyl-hydantoin *A. Mouneyrat* 2 2395.

$C_{11}H_{14}NBr$ *N*-γ-Brompropyl-dihydro-*i*-indol, Bild., Eig., Anal. d. Bromhydrats u. Pikrats *K. Fränkel* 3 2817.

$C_{11}H_{14}N_2S$ *N*-Phenyl-butylen-*ps*-thioharnstoff, Bild., Eig., Anal., Pikrat *E. Strauss* 3 2828.

$C_{11}H_{15}O_2N$ Anthranilsäure-*i*-butylester, Bild., Eig. *J. Bredt, H. Hof* 1 29.

$C_{11}H_{16}O_2N_2$ Pilocarpidin (von Petit u. Polonowski) Nichtbild. aus Pilocarpin *A. Pinner, E. Kohlhammer* 2 1426.

Pilocarpin, Unrichtigk. d. Angaben von Hardy u. Chalmels üb. Abbau, Synthese, Constitut. d. —; Pt-Salz, Bromir., Oxydat. *A. Pinner, E. Kohlhammer* 2 1424; Oxydat. mit $KMnO_4$, H_2O_2 u. CrO_3 *dies.* 2 2357; Constitut., Oxydat., Bild. von *i*-Buttersäure aus — *H. A. D. Jowett* 3 2892.

$C_{11}H_{16}O_3S$ Aethyl-benzyl-thetinhydroxyd. — Chlorid, Bild., Eig., Anal. d. Pt-Doppelsalzes *D. Stroemholm* 1 889.

$C_{11}H_{16}O_4S_2$ Benzyliden-diäthylsulfon, Methylir. *Th. Posner* 3 3167.

$C_{11}H_{16}O_5N_2$ Pilocarpoësäure, Bild., Eig., Anal., Ba-Salz *A. Pinner, E. Kohlhammer* 2 2358.

$C_{11}H_{18}OS$ Methyl-*i*-propyl-benzyl-sulfiniumhydroxyd. — Chlorid, Bild., Eig., Anal. d. Pt-Doppelsalzes *D. Stroemholm* 1 835.

$C_{11}H_{18}OS_2$ Dihydrocarvyl-xanthogensäure. — Methylester, Bild., Eig., Ueberf. in Limonen *L. Tschugaeff* 1 735.

Thujyl-xanthogensäure. — Methylester, Bild., Eig., Ueberf. in Thujen *L. Tschugaeff* 3 3120.

$C_{11}H_{19}ON$ Trimethyl-*asymm.*-*m*-xylyl-ammoniumhydroxyd. — Jodid, Darst., Eig., Anal. — Chlorid, Eig., Pt-Salz *E. Fischer, A. Windaus* 1 349.

Trimethyl-*asymm.*-*o*-xylyl-ammoniumhydroxyd. — Jodid, Bild., Eig., Anal. *E. Fischer, A. Windaus* 1 350.

Trimethyl-*p*-xylyl-ammoniumhydroxyd. — Jodid, Darst., Eig., Anal. — Pt-Salz d. Chlorids, Eig. *E. Fischer, A. Windaus* 1 350.

$C_{11}H_{19}O_2Br$ Brom-8t-undecylensäure, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in 8t-Undecylensäure *F. Krafft, R. Seldis* 3 3571.

$C_{11}H_{19}O_5N_3$ Säure $C_{11}H_{19}O_5N_3$ (β-Antipepton), Bild. bei d. trypt. Verdauung d. Fibrins, Trenn. von Fleischsäure, Eig., Anal., Mol.-Gew., Zn- u. Ba-Salz *M. Siegfried* 3 2856.

$C_{11}H_{20}ON_2$ Diperidylharnstoff, Bild. bei d. Einw. von Phosgen auf *N*-Acetaminobenzyl-piperidin, Eig. *B. Kühn* 3 2900.

N, α, α'-Pentamethyl-pyrrolidin-carbonsäure-methylamid, Bild., Eig. *H. Pauly, O. Böhm* 1 922.

α, α'-Tetramethyl-pyrrolincarbonsäure-dimethylamid, Bild., Eig., Anal., Verseif. *H. Pauly, C. Böhm* 1 923.

$C_{11}H_{20}O_2Br_2$ 8t-Undecylensäure-dibromid, Bild., Eig., Anal. *F. Krafft, R. Seldis* 3 3572.

$C_{11}H_{21}O_2N_3$ Semicarbazidadditionsprod. d. β-*cyclo*-Citrals, Bild., Eig., Anal. *F. Tiemann, R. Schmidt* 3 3722.

$C_{11}H_{21}O_2Br$ x-Brom-undecylsäure. — Methylester, Einw. von Na-Malonsäureester *F. Krafft, R. Seidte* 3 3574.

$C_{11}H_{22}ON_2$ Undecenyl-amidoxim, Bild., Eig., Anal. *F. Krafft, F. Tritschler* 3 3582.

$C_{11}H_{24}O_8S_4$ Propan-tetraäthyltetrasulfon-1.1.3.3, Bild., Eig., Anal., Bromir., Verh. gg. Alkalien u. Alkyljodide, Ueberf. in Sulfonal *A. Köts* 1 1123.

$C_{11}H_{26}OS$ Methyl-äthyl-*sec.*-octyl-sulfiniumhydroxyd. — Chlorid, Bild., Eig., Anal. d. Pt-Doppelsalzes *D. Stroemholm* 1 833.

Methyl-di-amyl-sulfiniumhydroxyd. — Chlorid, Anal. d. Pt-Doppelsalzes *D. Stroemholm* 1 834.

11 IV

$C_{11}H_6ON_4Cl_2$ Phenyl-9-oxy-8-dichlor-2,6-purin, Bild., Eig., Anal., Salze *E. Fischer* 2 1707; Ueberf. in Phenyl-9-trichlor-2.6.8-purin *E. Fischer, W. v. Loeben* 2 2278.

$C_{11}H_9ON_2S_2$ o-Oxyphenyl-4-dicyan-2.6-dihydroazdithin, Bild., Eig., Anal. *G. Hellsing* 2 1777.

$C_{11}H_9O_2N_2Cl$ Methyl-3-phenyl-1-chlor-5-pyrazol-*Bs*-*p*-carbonsäure, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Methyl-3-phenyl-1-chlor-5-pyrazol, Ba-Salz, Ester, Chlorid, Anilid, Bromir., Jodmethylat *A. Michaelis, Th. Sudendorf* 2 2618.

$C_{11}H_9O_4N_4Cl$ Methyl-3-dinitro-*p*-tolyl-1-chlor-5-pyrazol, Bild., Eig., Anal. *A. Michaelis, Th. Sudendorf* 2 2617.

$C_{11}H_{10}ONCl$ Aethylamino-5-chlor-6-indon-7, Bild., Eig., Anal. *Th. Lanser, F. Wiedermann* 2 2422.

Methyl-3-methoxy-1-chlor-4-*i*-chinolin, Bild., Eig., Anal. *S. Gabriel, J. Colman* 1 993.

Methyl-3-methoxy-4-chlor-1-*i*-chinolin, Bild., Eig., Anal. *S. Gabriel, J. Colman* 1 991.

$C_{11}H_{10}ONBr$ Aethylamino-5-brom-6-indon-7, Bild., Eig., Anal. *Th. Lanser, F. Wiedermann* 2 2423 Anm.

$C_{11}H_{10}ON_2S$ Methyl-phenyl-thiouracil, Bild., Eig. *R. Behrend, F. C. Meyer* 1 624.

$C_{11}H_{10}O_2N_3Cl$ Methyl-3-nitro-*p*-tolyl-1-chlor-5-pyrazol, Bild., Eig., Anal., Bromir. *A. Michaelis, Th. Sudendorf* 2 2617.

$C_{11}H_{10}N_2OClBr$ Methyl-3-*p*-tolyl-1-chlor-5-brom-4-pyrazol, Bild., Eig., Anal. *A. Michaelis, Th. Sudendorf* 2 2617.

$C_{11}H_{11}ON_2Br$ *p*-Brom-antipyrin, Bild., Eig., Anal., krystallograph. Untersuch. (v. Arend), Salze *A. Michaelis, G. Schwabe* 2 2609.

$C_{11}H_{12}ON_2Br_2$ Methyl-3-*p*-bromphenyl-1-brom-5-pyrazol-methylhydroxyd. — Jodid, Bild., Eig., Anal. *A. Michaelis, G. Schwabe* 2 2611.

$C_{11}H_{12}O_2N_2S$ Phenylthiouramino-crotonsäure. — Aethylester, Bild., Eig., Ueberf. in Methyl-phenyl-thiouracil *R. Behrend, F. C. Meyer* 1 624.

$C_{11}H_{12}O_3N_3J$ Methyl-3-*p*-nitrophenyl-1-jod-5-pyrazol-methyl-

hydroxyd. — Jodid, Bild., Eig., Anal. *A. Michaelis, H. Behn* 2 2600.

$C_{11}H_{13}ON_2Cl$ Methyl-3-phenyl-1-chlor-5-pyrazol-methylhydroxyd, Ueberf. in Antipyrin, Bezeichn. d. Chlorids als Antipyrinchlorid *A. Michaelis, H. Behn* 2 2595. — Chlorid (Antipyrinchlorid), Einw. von K-Sulfhydrat *A. Michaelis, H. Bindewald* 3 2873.

$C_{11}H_{13}ON_2Br$ Methyl-3-phenyl-1-brom-5-pyrazol-methylhydroxyd, Bild., Eig., Anal. des Chlor-, Brom- u. Jod-Methylats, Perjodid d. Jodmethylats, Ueberf. in Antipyrin *A. Michaelis, H. Behn* 2 2604. — Jodid, Bild., Eig. *A. Michaelis, G. Schwabe* 2 2614.

$C_{11}H_{13}O_3N_2Cl$ Trimethyl-2.3.6-amino-5-nitro-4-ω-chloracetophenon (Chloracetyl-nitro-*ps*-cumidin). — Acetylverb., Bild., Eig., Anal. *F. Kunckell* 2 2652.

$C_{11}H_{14}ONCl$ Trimethyl-2.3.6-amino-5-ω-chloracetophenon (Chloracetyl-*ps*-cumidin), Bild., Eig., Anal., Acetylverb., Nitrir. *F. Kunckell* 2 2652.

$C_{11}H_{14}ONBr$ α-Brompropionyl-*asymm.*-*m*-xylidin. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal. *F. Kunckell* 2 2653.

$C_{11}H_{14}ON_3Cl$ Methyl-3-*p*-aminophenyl-1-chlor-5-pyrazol-methylhydroxyd. — Jodid d. Acetylverb., Bild., Eig., Anal. *A. Michaelis, H. Behn* 2 2602.

$C_{11}H_{14}O_2NBr$ α-Brompropionyl-*p*-phenetidid, Bild., Eig., Anal., Umsetz. mit Guajacol *C. A. Bischoff* 1 1394.

$C_{11}H_{14}O_2N_2Br_2$ Dibrom-pilocarpin, Bild., Eig., Anal. *A. Pinner, E. Kohlhammer* 2 1429.

$C_{11}H_{15}ON_2Cl$ *symm.* β-Chlorpropyl-*o*-tolyl-harnstoff, Bild., Eig., Anal. *E. Menne* 1 662.

symm. β-Chlorpropyl-*p*-tolyl-harnstoff, Bild., Eig., Anal. *E. Menne* 1 663.

$C_{11}H_{15}O_2N_2Cl$ *symm.* β-Chlorpropyl-*o*-anisyl-harnstoff, Bild., Eig., Anal. *E. Menne* 1 665.

$C_{11}H_{15}O_2N_2Br_5$ Dibrompilocarpin-bromhydrat-perbromid, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Dibrompilocarpin, Verh. gg. Wasser *A. Pinner, E. Kohlhammer* 2 1428.

$C_{11}H_{15}O_4N_2Br$ *racem.*-Arabinose-*p*-bromphenylhydrazon, Bild., Eig., Anal. *C. Neuberg* 2 2252.

$C_{11}H_{16}ON_2S$ β-Oxytolyl-phenyl-thioharnstoff, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in *N*-Phenylbutylen-*ps*-thioharnstoff *E. Strauss* 3 2827.

$C_{11}H_{18}ONBr$ Trimethyl-Dimethyl-1.3-brom-6-phenyl-4-ammoniumhydroxyd. — Jodid, Bild., Eig., Anal *E. Fischer, A. Windaus* 2 1970.

$C_{11}H_{22}O_8Br_2S_4$ Dibrom-1.3-Propan-tetraäthyl-tetrasulfon-1.1.3.3 Bild., Eig., Verh. gg. Alkalien *A. Köte* 1 1125.

— 11 V —

$C_{11}H_8O_2N_2ClBr$ Methyl-3-phenyl-1-chlor-5-brom-4-pyrazol-*Bz*-*p*-carbonsäure, Bild., Eig., Anal. *A. Michaelis, Th. Sudendorf* 2 2621.

$C_{11}H_9O_2N_3ClBr$ Methyl-3-nitro-*p*-tolyl-1-chlor-5-brom-4-pyrazol, Bild. aus Methyl-3-nitro-*p*-tolyl-chlor-5-pyrazol, Eig. *A. Michaelis, Th. Sudendorf* 2 2617.

$C_{11}H_{11}ON_2Cl_2Br$ Methyl-3-*p*-bromphenyl-1-dichlor-4.5-pyrazol-methylhydroxyd. — Jodid, Bild., Eig., Anal. *A. Michaelis, G. Schwabe* 2 2612.

$C_{11}H_{12}ON_2ClBr$ Methyl-3-*p*-bromphenyl-1-chlor-5-pyrazol-methylhydroxyd, Bild., Eig., Anal. d. Jodids, Chlorids u. Bromids, Ueberf. in *p*-Brom-antipyrin *A. Michaelis, G. Schwabe* 2 2603.

C_{12}-Gruppe.

$C_{12}H_{10}$ Acenaphten, Verh. d. Dämpfe gg. Tesla-Ströme *H. Kauffmann* 2 1729.

Diphenyl, Verh. d. Dämpfe gg. Tesla-Ströme *H. Kauffmann* 2 1729.

$C_{12}H_{14}$ Methyl-1-*i*-propyl-4-phenyl-acetylen, Bild., Eig., Anal. *F. Kunckell, R. Koritzky* 3 3264.

— 12 II —

$C_{12}H_8O$ Diphenylenoxyd, Verh. d. Dämpfe gg. Tesla-Ströme *H. Kauffmann* 2 1729.

$C_{12}H_8O_2$ Phenyl-2-benzochinon-1.4, Eig. *H. B. Hill, W. J. Hales* 1 1242.

$C_{12}H_8O_4$ Naphtalindicarbonsäure-1.8. (Naphtalsäure), Darst. (Entgegn. an Anselm) *G. F. Jaubert* 1 649.

$C_{12}H_8O_5$ Oxy-2-naphtochinon-1.4-essigsäure-3, Bild., Eig., Anal., Na-, Aethylamin-, Pb-Salz, Methylester *C. Liebermann* 1 572.

$C_{12}H_9N$ Carbazol, Einw. von Pikrylchlorid *E. Wedekind* 1 434; Verh. d. Dämpfe gg. Tesla-Ströme *H. Kauffmann* 2 1729.

$C_{12}H_{10}O_5$ Methyl-1-methoxy-3-diketohydrinden-carbonsäure-4. — Methylester, Bild., Eig., Anal., Condensat. mit Protocatechualdehyd, Anhydroverb. *J. Landau* 2 2449.

$C_{12}H_{10}O_6$ Dimethoxy-1.2-γ-diketohydrinden-β-carbonsäure. — Aethylester, Ueberf. in Trisdioxybenzoylenbenzol *J. Landau* 2 2440.

$C_{12}H_{10}N_2$ Azobenzol, Bild. aus Phenylhydroxylamin *E. Bamberger, F. Brady* 1 274; Darst. aus Hydrazobenzol *A. Bistrzycki* 1 474; elektrolyt. Darst. aus Nitrobenzol u. Ueberf. in Benzidin *W. Loeb* 2 2331; Bild. bei d. Einw. von Nitroso- auf Hydrazo-Benzol *E. Bamberger* 3 3508.

$C_{12}H_{11}N$ Diphenylamin, Einw. von Pikrylchlorid *E. Wedekind* 1 434; Einw. d. K-Salzes auf *o*-, *m*- u. *p*-Dichlorbenzol *C. Häussermann* 1 939; Verh. gg. Bromcyan *J. v. Braun* 2 1450; Verh. d. Dämpfe gegen Tesla-Ströme *H. Kauffmann* 2 1730. — Acetylverb., Verh. beim Schmelzen *B. Pawlewski* 3 3780.

α-Methyl-α'-phenyl-pyridin, Condensat. mit Benz- u. Salicyl-Aldehyd *E. Dehnel* 3 3494.

$C_{12}H_{11}N_3$ Amino-4-azobenzol, Darst. d. Trisulfosäure *A. Junghahn* 1 1366; Abbau d. Induline d. —Schmelze *O. Fischer, E. Hepp* 2 1498.

Diazoaminobenzol (Phenylazoanilid), Bild. von Phenyldiimid bei d. Reduct. d. — *W. Vaubel* 2 1711; Bezeichn. als Benzol-azoanilid *A. Hantzsch* 2 2558; Verh. gg. Na-Aethylat *E. Bamberger, E. Rüst* 3 3512.

μ-Methyl-amino-4-naphtimidazol-1.2, Bild., Eig., Sulfosäure, Verwend. zur Darst. von Azofarbstoffen *A. Gallinek* 2 2315.

$C_{12}H_{11}N_5$ Bisdiazoaminobenzol, Bezeichn. als *Bis*-benzolazo-amid od. *Bis*-benzolazo-imid *A. Hantzsch* 2 2558.

$C_{12}H_{12}O$ α-Naphtol-äthyläther, Verh. der Dämpfe gg. Tesla-Ströme *H. Kauffmann* 2 1730.

β-Naphtol-äthyläther, Verh. d. Dämpfe gg. Tesla-Ströme *H. Kauffmann* 2 1730.

$C_{12}H_{12}O_2$ Dimethoxy-2.7-naphtalin, Verh. d. Dämpfe gg. Tesla-Ströme *H. Kauffmann* 2 1730.

$C_{12}H_{12}O_3$ β-Methyl-äthoxy-3-chromon (β-Methyl-äthoxy-3-pheno-γ-pyron), Bild., Eig., Anal., Spalt. dch. Na-Aethylat *M. Bloch, St. v. Kostanecki* 1 478.

$C_{12}H_{12}O_4$ *i*-Propyl-ketocumaran-carbonsäure. — Aethylester, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 1 1403.

$C_{12}H_{12}N_2$ Benzidin, Verh. d. Dämpfe gg. Tesla-Ströme *H. Kauffmann* 2 1730; elektrolyt. Darst. aus Nitro-, bezw. Azo- u. Azoxy-Benzol *W. Loeb* 2 2329; Bild. aus Phenylhydroxylamin *E. Bamberger* 3 3603, 3614. — *symm.* Diacetylverb., Chlorir. *P. Cohn* 3 3552.

Diphenylin, Bild. bei d. elektrolyt. Reduct. d. Azobenzols *W. Loeb* 2 2331.

Hydrazobenzol, Oxydat. zu Azobenzol in alkoh.-alkal. Leg. *A. Bistrzycki* 1 476; Einw. von Nitrosobenzol *E. Bamberger* 3 3508.

Phenyl-*o*-phenylendiamin (*o*-Amino-diphenylamin), Condensat.: mit Acetamino-7-naphtochinon-1.2 *F. Kehrmann, H. Wolff* 2 1543; mit Acetamino-3-oxy-2-naphtochinon-1.4 *F. Kehrmann, G. Barche* 3 3071; mit Pikrylchlorid *F. Kehrmann, O. Kramer* 3 3074; mit Amino-5-oxy-2-naphtochinon-1.4 *F. Kehrmann, G. Steiner* 3 3283; mit Diamino-4.7-naphtochinon-1.2 u. Amino-7-oxy-2-

naphtochinon-1.4 *dies.* 3 3289; mit Acetamino-5-naphtochinon-1.2 *F. Kehrmann, A. Denk* 3 3299; mit Acetamino-6-anilino-4-naphtochinon-1.2 *F. Kehrmann, M. Silberstein* 3 3301.

Phenyl-*p*-phenylendiamin (*p*-Amino-diphenylamin), Bild. aus Phenylhydroxylamin *E. Bamberger* 3 3603, 3618.

$C_{12}H_{12}N_4$ Diazobenzol-phenylhydrazid, Darst., Eig., Anal., Oxydat. *A. Wohl, H. Schiff* 2 2743.

$C_{12}H_{13}N$ *o,p,ana*-Trimethylchinolin, Darst., Jod- u. Chlor-Methylat, Einw. von Brom, Ueberf. in Tetrahydro- — *H. Wikander* 1 646.

$C_{12}H_{13}N_3$ *p,p'*-Diamino-diphenylamin, Bild. von Safraninen aus — *D. Hardin* 1 1212.

$C_{12}H_{13}N_5$ Triamino-azobenzol, Bestimm. im Bismarckbraun *E. Täuber, F. Walder* 3 2898.

$C_{12}H_{15}Cl$ Methyl-1-*i*-propyl-4-phenyl-chlor-Acetylen, Bild., Eig., Anal. *F. Kunckell, R. Koritsky* 3 3263.

$C_{12}H_{14}O_5$ α-Salicyloxy-*i*-valeriansäure, Bild., Eig., Anal., Diäthylester *C. A. Bischoff* 1 1403.

$C_{12}H_{14}O_6$ Brenzcatechino-bi-α-oxypropionsäure, Bild. von 2 stereoisom. —, Eig., Anal., Diäthylester, Verseif. u. Ueberf. ders. in Brenzcatechin-α-oxypropionsäurelacton, Phenetidinderivv. *C. A. Bischoff* 2 1671.

Hydrochin-bi-α-oxypropionsäure, Bild. von 2 stereoisom. —, Eig., Anal., Diäthylester *C. A. Bischoff* 2 1687.

Resorcino-bi-α-oxypropionsäure, Bild. in 2 stereoisom. Form., Eig., Anal., Diäthylester *C. A. Bischoff* 2 1678.

$C_{12}H_{14}N_2$ Methyl-*i*-propyl-chinoxalin, Bild., Eig., Anal. *H. Pauly, H. Lieck* 1 504.

$C_{12}H_{14}N_4$ Triamino-2.4.4'-diphenylamin, Bild., Einw. von Benzaldehyd *M. Groneberg* 1 215.

$C_{12}H_{14}Cl_2$ Methyl-1-*i*-propyl-4-α,β-dichlor-styrol, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Methyl-1-*i*-propyl-4-phenyl-Chlor- u. Methyl-1-*i*-propyl-4-phenyl-Acetylen *F. Kunckell, R. Koritsky* 3 3263.

$C_{12}H_{16}O_2$ *tert.* Butyl-3-toluyl-1-säure-4, Bild., Eig., Anal., Constitut. *A. Baur-Thurgau* 2 2568.

$C_{12}H_{16}O_3$ α-*ps*-Cumenoxy-propionsäure, Bild., Eig., Anal., Aethylester *C. A. Bischoff* 1 1271.

Diäthoxy-2.4-acetophenon (Resacetophenon-diäthyläther), Condensat. mit Essigsäureester *M. Bloch, St. v. Kostanecki* 1 472.

Diäthoxy-2.5-acetophenon (Chinacetophenon-diäthyläther), Condensat. mit Essigsäure- u. Benzoësäure-Aethylester *C. Crivelli, St. v. Kostanecki* 2 2513.

α-*m*-Kresoxy-*i*-valeriansäure, Bild., Eig., Anal., Aethylester *C. A. Bischoff* 1 1256.

α-o-Kresoxy-i-valeriansäure, Bild., Eig., Anal., Aethylester *C. A. Bischoff* 1 1253.

α-p-Kresoxy-i-valeriansäure, Bild., Eig., Anal., Aethylester *C. A. Bischoff* 1 1259.

α-m-Xylenoxy-buttersäure, Bild., Eig., Anal., Aethylester *C. A. Bischoff* 1 1265.

α-o-Xylenoxy-buttersäure, Bild., Eig., Anal., Aethylester *C. A. Bischoff* 1 1262.

α-p-Xylenoxy-buttersäure, Bild., Eig., Anal., Aethylester *C. A. Bischoff* 1 1268.

α-m-Xylenoxy-i-buttersäure, Bild., Eig., Anal., Aethylester *C. A. Bischoff* 1 1265.

α-o-Xylenoxy-i-buttersäure, Bild., Eig., Anal., Aethylester *C. A. Bischoff* 1 1263.

α-p-Xylenoxy-i-buttersäure, Bild., Eig., Anal., Aethylester *C. A. Bischoff* 1 1268.

$C_{12}H_{16}O_4$ α-Guajacoxy-i-valeriansäure, Bild., Eig., Anal., Aethylester *C. A. Bischoff* 1 1396.

$C_{12}H_{17}N$ Allyl-i-propyl-anilin, Bild., Eig., Anal., Einw. von Bromcyan; Bromhydrat *J. v. Braun* 2 2734.

α-Methyl-α'-phenyl-piperidin, Spalt. d. synthet. — in d. opt. Isomeren, Eig. *M. Scholtz, H. Müller* 3 2842.

d-α-Methyl-α'-phenyl-piperidin, Bild., Eig., Anal. d. l-Tartrats *M. Scholtz, H. Müller* 3 2845.

inact. α-Methyl-α'-phenyl-piperidin, Bild., Eig., Anal. von Salzen, Spalt. in d. opt.-act. Componenten *M. Scholtz, H. Müller* 3 2842.

l-α-Methyl-α'-phenyl-piperidin, Bild., Eig., Anal. u. krystallograph. Untersuch. d. d-Tartrats (Geipel) *M. Scholtz, H. Müller* 3 2844.

d-i-α-Methyl-α'-phenyl-piperidin, Bild., Eig., d-Camphersulfonat *M. Scholtz, H. Müller* 3 2846.

inact. i-α-Methyl-α'-phenyl-piperidin, Bild., Eig., Anal. von Salzen, Spalt. in d. opt.-act. Componenten *M. Scholtz, H. Müller* 3 2843.

l-i-α-Methyl-α'-phenyl-piperidin, Bild., Eig. *M. Scholtz, H. Müller* 3 2846.

o,p,ana-Trimethyl-tetrahydrochinolin, Bild., Eig., Anal., Chlorhydrat *H. Wikander* 1 648.

$C_{12}H_{18}N_2$ *N*-m-Aminobenzyl-piperidin. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal., Einw. von Phosgen *B. Kühn* 3 2903.

N-o-Aminobenzyl-piperidin. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal., Einw. von Phosgen *B. Kühn* 3 2901.

N-p-Aminobenzyl-piperidin. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal., Acetat, Einw. von Phosgen, Chlorhydrat *B. Kühn* 3 2902.

$C_{12}H_{18}S_2$ Acetophenon-äthylmercaptol, Bild., Eig., Oxydat. zum Disulfon *Th. Posner* 3 3166.

$C_{12}H_{19}N$ *tert.* Butyl-5-xylidin-1.3.2, Constitut., Bild., Eig., Anal., Acetyl- u. Benzoyl-Verb., Nitrir., Formylverb., Thioharnstoff, Senföl *A. Baur-Thurgau* **2** 2563.

tert. Butyl-5-xylidin-1.3.4, Bild., Eig., Anal. d. Benzoylverb. *A. Baur-Thurgau* **2** 2566.

Di-*i*-propyl-anilin, Einw. von Bromcyan *J. v. Braun* **2** 2730.

Di-*n*-propyl-anilin, Verh. gg. Bromcyan *J. v. Braun* **2** 1449.

Propyl-*i*-propyl-anilin, Bild., Eig., Anal., Einw. von Bromcyan *J. v. Braun* **2** 2731.

$C_{12}H_{21}N$ Dimethyl-camphenamin. — Jodhydrat, Bild., Zus. *P. Duden, A. E. Macintyre* **1** 482.

$C_{12}H_{22}O$ Camphenäthyläther, Bild., Eig., Anal. *F. W. Semmler* **3** 3429.

$C_{12}H_{22}O_3$ Dimethyl-äthyl-essigsäureanhydrid, Bild., Eig., Anal. *H. v. Pechmann, O. Ansel* **1** 621.

$C_{12}H_{22}O_{11}$ Milchzucker (Lactobiose, Lactose), Constitut., Ueberf. in Lactobionsäure *O. Ruff, G. Ollendorff* **2** 1802; Einw. d. Bacill. lactis aërogenes, Bild. von Bernstein- u. Essig-Säure aus — *O. Emmerling* **2** 2477.

Rohrzucker, Ueberf. in Aethanmercarbid *K. A. Hofmann* **1** 1333; Theorie d. Inversion d. — *H. Euler* **3** 3202 Anm.; *Edm. O. v. Lippmann* **3** 3560; Spalt. u. Zerstör. d. — dch. d. Gewebssaft von Arum maculatum *M. Hahn* **3** 3557.

$C_{12}H_{22}O_{12}$ Galactosidogluconsäure, Verh. d. Ca-Salzes gg. H_2O_2, Constitut. *O. Ruff, G. Ollendorff* **2** 1805.

Lactobionsäure, Darst., Ueberf. in Galactoarabinose *O. Ruff, G. Ollendorff* **2** 1806.

$C_{12}H_{24}O_2$ Citronellal-dimethylacetal, Bild., Eig., Anal. *C. Harries* **1** 857.

$C_{12}H_{26}S_4$ Tetrathioäthyl-2.2.3.3-butan (Diacetyl-dimercaptol), Bild., Eig., Oxydat. *Th. Posner* **3** 2987.

12 III

$C_{12}H_6O_{10}N_2$ Nitranilsäurechinon, Bild., Eig., Anal., Constitut., Spalt. *J. Schmidt* **3** 3246.

$C_{12}H_7O_3N$ Indon-7-cyanessigsäure-5. — Aethylester, Bild., Eig., Anal. *S. Schlossberg* **2** 2431.

$C_{12}H_7O_5Cl$ Chlor-6-indon-7-malonsäure-5. — Diäthylester, Ueberf. in Bis-chlorindonmalonsäureester; Phenylhydrazon; Einw. von Aminen *Th. Lanser, F. Wiedermann* **2** 2419, 2421.

$C_{12}H_7O_8N_5$ *m*-Pikrylamino-nitrobenzol, Bild., Eig., Anal. *E. Wedekind* **1** 431.

o-Pikrylamino-nitrobenzol, Bild., Eig. *E. Wedekind* **1** 431.

p-Pikrylamino-nitrobenzol, Bild., Eig., Anal. *E. Wedekind* **1** 432.

$C_{12}H_8O_4N_4$ *m, m'*-Dinitro-azobenzol, Bild. aus *m*-Nitranilin, Eig., Reduct. zu *m*-Phenylendiamin *W. Meigen, W. Normann* **2** 2715.

	o,o'-Dinitro-azobenzol, Bild. aus *o*-Nitranilin, Eig. *W. Meigen, W. Normann* 2 2715.
	p,p'-Dinitro-azobenzol, Bild. aus *p*-Nitranilin, Eig., Anal., Reduct. zu *p*-Phenylendiamin *W. Meigen, W. Normann* 2 2716; Bild. aus Acetchloramino-4-nitrobenzol *F. D. Chattaway, K. J. Orton, R. C. Evans* 3 3060.
$C_{12}H_8O_6N_4$	Pikryl-anilin, Bild. aus Methyl-pikryl-nitrosamin *E. Bamberger, J. Müller* 1 108.
$C_{12}H_8O_7N_4$	*m*-Pikrylamino-phenol, Bild., Eig., Anal. *E. Wedekind* 1 433.
	o-Pikrylamino-phenol, Bild., Eig., Verh. gg. Alkalien *E. Wedekind* 1 433 Anm.
	p-Pikrylamino-phenol, Bild., Eig., Anal. *E. Wedekind* 1 433.
$C_{12}H_9O_2N$	α-Chinolyl-acrylsäure, Reduct. *W. Koenige* 1 218.
$C_{12}H_9O_3N$	Phenyl-2-nitro-4-phenol, Bild. aus Methyl-benzyl-keton u. Nitromalonaldehyd, Eig., Anal., Reduct. *H. B. Hill, W. J. Hales* 1 1241.
$C_{12}H_9O_3N_3$	Benzol-azo-*o*-nitrophenol, Kryoskop. Verh. in *p*-Dibrombenzol, Constitut. *K. Auwers, G. Mann* 1 1309.
	o-Nitrobenzol-azo-phenol, Kryoskop. Verh. in *p*-Dibrombenzol, Constitut. *K. Auwers, G. Mann* 1 1308.
$C_{12}H_9O_3Cl$	Chlor-3-äthoxy-4-naphtochinon-1.2, Bild. aus Dichlor-3.4-naphtochinon-1.2, Eig. *H. Hirsch* 2 2414.
$C_{12}H_9O_6N_5$	*p*-Pikrylamino-anilin, Bild., Eig., Anal., Acetylverb. *E. Wedekind* 1 434.
$C_{12}H_9N_2Br_5$	Verb. $C_{12}H_9N_2Br_5$, Bild. bei d. Einw. von Brom auf β-Picolin. Eig., Anal. *E. Dehnel* 3 3499.
$C_{12}H_{10}ON_2$	Azoxybenzol, Bild. in wss. od. alkal. Phenylhydroxylamin-lsgg. *E. Bamberger*, 1 114; *E. Bamberger, F. Brady* 1 272; Constitut. *J. W. Brühl* 1 128; Bild. bei d. Einw. wss. Natronlauge auf Nitrosobenzol *E. Bamberger* 2 1939; Beziehungen zum Diazobenzol *ders.* 2 1957; elektrolyt. Darst. aus Nitrobenzol u. Ueberf. in Benzidin *W. Loeb* 2 2332; Bild. von *p*- u. *o*-Oxyazobenzol aus — *E. Bamberger* 3 3192.
	Diphenyl-nitrosamin, Darst., Einw. von Zinkäthyl *A. Lachman* 1 1026.
	o-Oxy-azobenzol, Bild. bei d. Einw. wss. Natronlauge auf Nitrosobenzol, Eig., Anal., Mol.-Gew., Cu-Salz, Reduct. *E. Bamberger* 2 1939, 1950; Bild. bei d. Kuppel. von diazotirt. Anilin mit Phenol, sowie aus *o*-Methoxy-azobenzol, Eig., Anal. *E. Bamberger* 3 3188; Bild. aus Azoxybenzol *ders.* 3 3192.
	p-Oxy-azobenzol (Benzol-azo-phenol, Benzochinon-phenylhydrazon), Schwefelhalt. Verbb. aus *p*-Aminophenol u. — *C. Ris* 1 796; kryoskop. Verh. in *p*-Dibrombenzol, Constitut., Bild. d. Acetylverb., Einw. von Phenyl-*i*-cyanat, Nitrir., Bromir., Sulfurir. *K. Auwers, G. Mann* 1 1308;

Ueberf. in Benzol-azo-salicylaldehyd *W. Borsche* 1 1325; Condensat. mit *p,p'*-Tetramethyldiaminobenzhydrol, Constitut. *R. Möhlau, E. Kegel* 3 2872.

$C_{12}H_{10}ON_4$ Diazobenzoloxyd, Bezeichn. als Benzol-azooxyd *A. Hantzsch* 2 2558.

$C_{12}H_{10}O_2N_2$ *o*-Azophenol, Eig. d. Cu-Salzes *E. Bamberger* 2 1951 Anm.

o-Oxy-azoxybenzol, Bild. bei d. Einw. wss. Natronlauge auf Nitrosobenzol, Eig., Anal., Reduct. *E. Bamberger* 2 1939, 1952; Oxydat. zu *i*-Diazobenzol *ders.* 2 1957.

i-o-Oxy-azoxybenzol, Bild. bei d. Einw. wss. Natronlauge auf Nitrosobenzol, Eig., Anal., Reduct. *E. Bamberger* 2 1939, 1953; Oxydat. zu *i*-Diazobenzol *ders.* 2 1958.

p-Oxy-azoxybenzol, Bild. bei d. Einw. wss. Natronlauge auf Nitrosobenzol, Eig., Anal., Reduct. *E. Bamberger* 2 1939, 1953; Ueberf. in *i*-Diazobenzol *ders.* 2 1957.

$C_{12}H_{10}O_4N_2$ Methyl-3-phenyl-1-pyrazol-dicarbonsäure-4,5. Bild. aus Dimethyl-3,5-phenyl-1-pyrazol-carbonsäure-4, Eig., Erkenn. d. Methyl-5-phenyl-1-pyrazol-dicarbonsäure-3,4 von Knorr als —, Abspalt. von CO_2 *C. Bülow* 3 3267, 3269.

Methyl-3-phenyl-1-*i*-pyrazol-dicarbonsäure-4,5 (von Bülow u. Schlesinger), Erkenn. als Methyl-5-phenyl-1-pyrazol-dicarbonsäure-3,4 *F. Stolz* 1 263. — Diäthylester (von Bülow u. Schlesinger), Erkenn. als Methyl-5-phenyl-1-pyrazol-dicarbonsäurediäthylester-3,4 *C. Bülow* 3 3266.

Methyl-5-phenyl-1-pyrazol-dicarbonsäure-3,4, Bild. aus Benzol-azo-diacetbernsteinsäureester u. Dimethyl-3,5-phenyl-1-pyrazol-carbonsäure-4, Eig., Anal., Ident. d. Methyl-3-phenyl-1-*i*-pyrazol-dicarbonsäure-4,5 von Bülow u. Schlesinger mit —, chem. Natur d. — von Knorr, Abspalt. von CO_2 *C. Bülow* 3 3266. — Diäthylester, Bild. aus Benzol-azo-diacetbernsteinsäureester, Eig., Ident. mit d. Methyl-3-phenyl-1-*i*-pyrazol-dicarbonsäureester-4,5 von Bülow u. Schlesinger, Verseif., Ueberf. in Methyl-5-phenyl-1-pyrazolcarbonsäure-4 u. Methyl-5-phenyl-1-pyrazol *F. Stolz* 1 262.

Methyl-5-phenyl-1-pyrazol-dicarbonsäure-3,4 (von Knorr), Erkenn. als Methyl-3-phenyl-1-pyrazol-dicarbonsäure-4,5 *C. Bülow* 3 3269.

$C_{12}H_{10}N_2Cl_2$ *o,o'*-Dichlor-benzidin, Bild. aus Diacetbenzidin, Darst. aus *o*-Nitro-chlorbenzol, Eig., Anal. von Salzen, Dibenzoylverb., Tetrazofarbstoff mit Naphtionsäure *P. Cohn* 3 3552.

$C_{12}H_{10}N_2S$ Amino-3-thiodiphenylamin, Bild. bei d. Einw. von Aminen auf Amino-3-phenazthioniumsalze *F. Kehrmann, W. Schaposchnikoff* 3 3292.

Diazobenzol-thiophenyläther, Bezeichn. als Benzol-azo-thiophenyläther *A. Hantzsch* 2 2558.

$C_{12}H_{10}N_4Br_2$ Brom-4-diazobenzol-brom-4-phenylhydrazid, Bild., Eig., Anal., Oxydat. *A. Wohl, H. Schiff* 2 2751.

$C_{12}H_{11}ON$ *p*-Oxy-diphenylamin, Bild. aus Phenylhydroxylamin *E. Bamberger* 3 3603, 3613.

Phenyl-2-amino-4-phenol, Eig. *H. B. Hill, W. J. Hales* 1 1242.

α-Phtalimino-*n*-buttersäure. — Aethylester, Bild., Eig., Anal., Einw. von Na-Methylat *S. Gabriel, J. Colman* 1 994.

$C_{12}H_{11}O_2N$ α-Chinolyl-propionsäure, Darst., Eig. *W. Koenigs* 1 220.

$C_{12}H_{11}O_2N_5$ Nitro-4-diazobenzol-phenylhydrazid, Bild., Spalt. *A. Wohl, H. Schiff* 2 2754.

$C_{12}H_{11}O_3N_3$ α-Methylfurfurol-*p*-nitrophenylhydrazon, Bild., Eig., Anal. *F. Feist* 2 2098.

$C_{12}H_{11}N_4Cl$ Chlor-4-diazobenzol-phenylhydrazid, Bild., Eig., Anal. *A. Wohl, H. Schiff* 2 2749.

$C_{12}H_{11}N_4Br$ Brom-4-diazobenzol-phenylhydrazid, Bild., Eig., Anal., Oxydat. *A. Wohl, H. Schiff* 2 2750.

Diazobenzol-brom-4-phenylhydrazid, Bild., Eig., Anal. *A. Wohl, H. Schiff* 2 2750.

$C_{12}H_{12}O_2N_2$ Dimethyl-3.5-phenyl-1-pyrazol-carbonsäure-4, Oxydat. *C. Bülow* 3 3267.

Methyl-5-*p*-tolyl-1-pyrazol-carbonsäure-4, Bild., Eig., Anal. *C. Bülow, A. Schlesinger* 3 3365.

δ-Oxyfurfurol-methylphenylhydrazon, Bild., Eig., Anal. *C. F. Cross, E. J. Bevan, J. F. Briggs* 3 3135.

$C_{12}H_{12}O_3N_2$ Antipyrin-*Bz*-*p*-carbonsäure, Bild., Eig., Anal. *A. Michaelis, Th. Sudendorf* 2 2622.

$C_{12}H_{13}ON$ α-Chinolyl-propylalkohol (von Einhorn u. Sherman), Erkenn. als inneres Anhydrid d. Tetrahydro-α-chinolylpropionsäure *W. Koenigs* 1 218.

Inneres Anhydrid d. α-Tetrahydrochinolyl-propionsäure, Darst., Eig., Anal., Ident. mit Einhorn u. Sherman's α-Chinolyl-propylalkohol, Bezieh. zum Strychnin, physiolog. Verh. *W. Koenigs* 1 223.

$C_{12}H_{13}O_3N_3$ Phenyl-5-methoxy-3-triazol-propionsäure-1. — Aethylester, Bild., Eig., Anal. *J. R. Bailey, S. F. Acree* 2 1529.

$C_{12}H_{13}O_4N_3$ Phenyl-5-oxymethyl-2-triazolon-propionsäure-1, Bild., Eig., Anal. *J. R. Bailey, S. F. Acree* 2 1527.

$C_{12}H_{13}O_6N$ Nitro-2-*tert.*-butyl-*i*-phtalsäure-1.3, Bild., Eig., Anal. *A. Baur-Thurgau* 2 2564.

$C_{12}H_{13}NBr_2$ *o,p,ana*-Trimethylchinolin-dibromid, Bild., Eig., Anal. *H. Wikander* 1 648.

$C_{12}H_{14}ON_2$ Tolypyrin, Bild. aus d. Halogenalkylaten d. Methyl-3-*p*-tolyl-1-chlor-5-pyrazols, Eig., Anal. *A. Michaelis, Th. Sudendorf* 2 2617.

$C_{12}H_{14}O_3N_2$ Nitroso-α-tetrahydrochinolyl-propionsäure, Bild., Eig., Anal., Salze *W. Koenigs* 1 222.

$C_{12}H_{14}O_6N_2$ Dinitro-2.?-*tert.*-butyl-5-toluylsäure-1.3, Bild., Eig., Anal. *A. Baur-Thurgau* 2 2565.

$C_{12}H_{14}O_3N_2$ Bis-Nitroso-β-ketopentamethylencarbonsäure. — Diäthylester, Bild., Eig., Anal., Spalt. doh. Alkali u. Salzsäure *W. Dieckmann* 1 581, 590.

$C_{13}H_{14}N_2S$ Allyl-dihydro-*i*-indyl-thioharnstoff, Bild., Eig., Anal., Umlager. *K. Fränkel* 3 2813.

Propylen-dihydro-*i*-indyl-*ps*-thioharnstoff, Bild., Eig., Anal. *K. Fränkel* 3 2814.

$C_{12}H_{15}OCl$ ω-Chloracetyl-*p*-cymol, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Methyl-1-*i*-propyl-4-α,β-dichlorstyrol *F. Kunckell, R. Koritzky* 3 3203.

$C_{12}H_{15}O_2N$ α-Tetrahydrochinolyl-propionsäure, Darst., Eig., Salze, Nitrosoverb., Anhydrid *W. Koenigs* 1 221.

$C_{12}H_{15}O_3N$ β,γ-Dioxypropyl-chinoliniumhydroxyd, Bild., Eig., Anal. von Salzen *A. Bienenthal* 3 3503.

$C_{12}H_{15}O_4N$ Cotarnin, Constitut., Einw. von HCN, H_2S u. H_2O_2 *M. Freund, H. Preuss* 1 380; Constitut. d. — u. seiner Alkoholate *H. Decker* 2 1715; Auffass. d. Cyanids als Pseudosalz *A. Hantzsch, M. Kalb* 2 2201; Constitut. *H. Decker* 2 2273; *A. Hantzsch* 3 3685.

$C_{12}H_{15}O_4N_5$ Dinitro-4.6-*tert.*-butyl-5-xylyl-1.3-azimid-2 (Azimid-Moschus d. D. R. P. 99256), Constitut. *A. Baur-Thurgau* 2 2568.

$C_{12}H_{15}O_6N_3$ Trinitro-2.4.6-*tert.*-butyl-5-xylol-1.3, Ueberf. in Dinitro-4.6-*tert.*-butyl-5-xylidin-1.3.2 *A. Baur-Thurgau* 2 2563.

$C_{12}H_{15}NS$ α-Methyl-μ-*o*-xylyl-thiazolin, Bild., Eig., Anal. von Salzen *P. Goldberg* 3 2824.

$C_{12}H_{16}ON_2$ Allyl-*asymm.*-*m*-xylyl-harnstoff, Bild., Eig., Einw. von Salzsäure *E. Menne* 1 664.

asymm.-*m*-Xylyl-Propylen-*ps*-harnstoff, Bild., Eig., Anal., Salze *E. Menne* 1 664.

$C_{13}H_{16}O_2N_2$ Allyl-*m*-phenetyl-harnstoff, Bild., Eig., Anal., Einw. von Salzsäure *E. Menne* 1 665.

m-Phenetyl-Propylen-*ps*-harnstoff, Bild., Eig., Anal., Salze *E. Menne* 1 665.

$C_{12}H_{16}O_4N_2$ Dinitro-2.4-*tert.*-butyl-5-xylol-1.3, Bild., Eig., Anal., Constitut., Reduct. *A. Baur-Thurgau* 2 2565.

Dinitro-4.6-*tert.*-butyl-5-xylol-1.3, Bild., Eig., Anal., Constitut. *A. Baur-Thurgau* 2 2566.

$C_{12}H_{17}ON$ *N*-γ-Methoxypropyl-dihydro-*i*-indol, Bild., Eig., Anal. d. Au-Salzes *K. Fränkel* 3 2816.

$C_{12}H_{17}O_2N$ Anthranilsäure-amylester, Bild., Eig. *J. Bredt, H. Hof* 1 29.

Nitro-2-*tert.*-butyl-5-xylol-1.3, Constitut., Reduct., Oxydat., Nitrir. *A. Baur-Thurgau* 2 2568.

Nitro-4-*tert.*-butyl-5-xylol-1.3, Nitrir., Eig., Anal., Con-

stitut., Bild. aus Nitro-4-*tert.*-butyl-5-xylidin-1.3.2, Reduct. *A. Baur-Thurgau* **2** 2565.

$C_{12}H_{17}O_4N_3$ Dinitro-4.6-*tert.*-butyl-5-xylidin-1.3.2, Bild. aus *tert.*-Butyl-5-xylidin-1.3.2, Darst. aus Trinitro-2.4.6-butyl-5-xylol-1.3, Eig., Constitut., Acetyl- u. Diacetyl-Verb., Ueberf. in Dinitro-4.6-*tert.*-butyl-5-xylol-1.3 *A. Baur-Thurgau* **2** 2563.

$C_{12}H_{18}O_2N_2$ Nitro-4-*tert.*-butyl-5-xylidin-1.3.2, Bild., Eig., Anal., Constitut., Ueberf. in Nitro-4-*tert.*-butyl-5-xylol-1.3 *A. Baur-Thurgau* **2** 2563.

$C_{12}H_{18}O_4N_2$ *racem.*-Arabinose-methyl-phenyl-hydrazon, Bild., Eig., Anal. *C. Neuberg* **2** 2253.

$C_{12}H_{18}O_4S_2$ Acetophenon-äthyldisulfon, Bild. aus Acetophenon-äthylmercaptol u. Benzylidendiäthylsulfon, Eig., Anal. *Th. Posner* **3** 3166.

$C_{12}H_{20}O_8S_4$ Tetraäthylsulfon-2.2.3.3-butan (Diacetyl-tetrasulfon), Bild., Eig., Anal. *Th. Posner* **3** 2987.

$C_{12}H_{29}O_3N$ Tripropyl-β,γ-dioxypropyl-ammoniumhydroxyd, Bild., Eig., Anal. von Salzen *A. Bienenthal* **3** 3501.

12 IV

$C_{12}H_5ON_2Cl$ Chlor-6-indon-7-malonitril-5, Bild., Eig., Anal. *Th. Lanser, F. Wiedermann* **2** 2418.

$C_{12}H_6O_3NCl$ Chlor-6-indon-7-cyanessigsäure-5. — Amid, Bild., Eig., Anal. *Th. Lanser, F. Wiedermann* **2** 2419.

$C_{12}H_7O_6N_4Cl$ *m*-Pikrylamino-chlorbenzol, Bild., Eig., Anal. *E. Wedekind* **1** 432.

o-Pikrylamino-chlorbenzol, Bild., Eig., Anal. *E. Wedekind* **1** 432.

p-Pikrylamino-chlorbenzol, Bild., Eig. *E. Wedekind* **1** 432.

$C_{12}H_8O_9N_4S_3$ Diazo-4-azobenzol-trisulfosäure-3.5.4', Bild., Eig., Anal. d. K-Salzes *A. Junghahn* **1** 1370.

$C_{12}H_{10}ON_2S$ Amino-3-phenazthioniumhydroxyd. — Chlorid, Einw. von Aminen *F. Kehrmann, W. Schaposchnikoff* **3** 3292.

$C_{12}H_{10}O_2N_2S$ Benzoldiazosulfon, Bezeichn. als Benzol-azophenylsulfon *A. Hantzsch* **2** 2557.

$C_{12}H_{11}O_3N_3S$ μ-Methyl-amino-4-naphtimidazol-1.2-sulfosäure, Bild., Eig., Anal., Salze, Verwend. zur Darst. von Azofarbstoffen *A. Gallinek* **2** 2315.

$C_{12}H_{11}O_9N_3S_3$ Amino-4-azobenzol-trisulfosäure-3.5.4', Bild., Eig., Anal., Salze, Reduct., Diazotir., Farbstoffe aus — *A. Junghahn* **1** 1366.

$C_{12}H_{12}O_4N_2S_3$ Verb. $C_{12}H_{12}O_4N_2S_3$, Bild. aus Na-Cyanessigsäureester, Brom u. CS_2, Eig., Anal. *G. Wensel* **2** 2042.

$C_{12}H_{13}O_2N_2P$ Dianilino-orthophosphorsäure, Bild, Eig., Anal., Chlorid *W. Autenrieth, P. Rudolph* **2** 2104.

$C_{12}H_{13}O_3N_2Cl$ Methyl-3-phenyl-1-chlor-5-pyrazol-*Bz*-*p*-carbonsäure-methylhydroxyd. — Jodid, Bild., Eig., Anal.,

Ueberf. in Antipyrin-*Bz-p*-carbonsäure *A. Michaelis, Th. Sudendorf* 2 2621.

$C_{12}H_{13}O_3N_2Br$ Aethylalkoholat d. *ana*-Nitro-*β*-brom-chinolin-methylhydroxyds, Theoret. üb. Bild. u. Umwandl. in d. Amylalkoholat *H. Decker* 2 1717.

$C_{12}H_{13}O_5N_2Br$ Glucuron-*p*-bromphenylhydrazon, Bild., Eig., Anal., K-Salz *G. Giemza* 3 2998; *C. Neuberg* 3 3318.

$C_{12}H_{15}ON_2Cl$ Methyl-3-*p*-tolyl-1-chlor-5-pyrazol-methylhydroxyd, Bild., Eig., Anal. d. Jodids, Bromids u. Chlorids, Ueberf. in Tolypyrin *A. Michaelis, Th. Sudendorf* 2 2616.

$C_{12}H_{16}ONBr$ *α*-Brompropionyl-*ps*-cumidin. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal. *F. Kunckell* 2 2653.

$C_{12}H_{17}ON_2Cl$ *symm. β*-Chlorpropyl-*asymm.-m*-xylyl-harnstoff, Bild., Eig., Anal. *E. Menne* 1 664.

$C_{12}H_{17}O_2N_2Cl$ *symm. β*-Chlorpropyl-*m*-phenetyl-harnstoff, Bild., Eig., Anal. *E. Menne* 1 665.

$C_{12}H_{17}O_4NS$ Benzolsulfo-*α*-amino-*n*-capronsäure, Bild., Eig., Anal. *E. Fischer* 2 2382.

inact. Benzolsulfo-leucin, Bild., Eig., Anal. *E. Fischer* 2 2380.

12 V

$C_{12}H_{11}O_2N_2Cl_2P$ Di-*p*-chloranilino-orthophosphorsäure, Bild., Eig., Anal. *W. Autenrieth, P. Rudolph* 2 2108.

C_{13}-Gruppe.

$C_{13}H_{10}$ Fluoren, Condensat. mit Oxalester *W. Wislicenus* 1 771; mit Oxalester u. Benzaldehyd *J. Thiele* 1 852.

$C_{13}H_{12}$ Diphenyl-methan, Synthese von Homologen d. — doh. Oxydat. von Toluol u. seinen Homologen *M. Weiler* 1 464; Verh. d. Dämpfe gg. Tesla-Ströme *H. Kauffmann* 2 1729.

Methyl-phenyl-fulven, Bild., Eig., Anal. *J. Thiele* 1 672.

13 II

$C_{13}H_8O_2$ Xanthon, Einw. von P_2S_5 *R. Meyer* 2 2573; Bild. aus Dithiofluoran, Ueberf. in Xanthion *R. Meyer, J. Szanecki* 2 2578.

$C_{13}H_8S_2$ Dithioxanthon, Bild., Eig., Anal. *R. Meyer* 2 2574; *R. Meyer, J. Szanecki* 2 2580.

$C_{13}H_9N$ Acridin, Einw. von Schwefel *A. Edinger* 3 3770.

$C_{13}H_9N_3$ Phenyl-phentriazin, Bild. aus Formazylbenzol-II- u. -III-Sulfosäure, Eig., Anal. *F. Fichter, E. Schiess* 1 748.

$C_{13}H_{10}O$ Benzophenon, Condensat. mit *cyclo*-Pentadiën *J. Thiele* 1 672; Bild. aus *i*-Diphenyl-nitro-methan u. bei d. Einw. von Diazobenzol auf Nitromethan, Anal. d. Phenylhydrazons *E. Bamberger, O. Schmidt, H. Levinstein* 2 2056; Umwandl. in Benzpinakon doh. Alkohol im Sonnenlicht *G. Ciamician, P. Silber* 3 2912; Condensat. mit Aethylmercaptan *Th. Posner* 3 3168. — Oxim, Bild. bei d. Einw. von Diazobenzol auf Nitromethan, Eig., Anal. *E.*

Bamberger, O. Schmidt, H. Levinstein 2 2058. — Phenylhydrazon, Kryoskop. Verh. in *p*-Dibrombenzol *K. Auwers, G. Mann* 1 1303.

$C_{13}H_{10}O_7$ Methyl-1-methoxy-3-diketohydrinden-dicarbonsäure-4.6. — Dimethylester, Bild., Eig., Anal., Na-Salze, Ueberf. in Methyl-1-methoxy-3-diketohydrindencarbonsäuremethylester-4 *J. Landau* 2 2447.

$C_{13}H_{10}N_2$ Chino-*p*:*a*-*a*-methyl-chinolin, Bild., Eig., Anal., Pt-Salz, Jod-Methylat u. -Aethylat *C. Willgerodt, S. Jablonski* 3 2927.

Diphenyl-cyanamid, Bild. aus Diphenylamin u. Bromcyan *J. v. Braun* 2 1450; Einw. von Diphenylamin, Anilin u. Salmiak *ders.* 2 2724.

$C_{13}H_{10}N_6$ Methylen-di-benzolazimid, Bild., Eig., Anal. *J. Meyer, M. Rokuer* 1 261.

$C_{13}H_{11}N_3$ *a*-*p*-Aminophenyl-benzimidazol, Bild., Eig., Anal., Farbstoffe mit *β*-Naphtoldisulfosäure u. *α*-Naphtol *O. Kym* 3 2848.

$C_{13}H_{11}N_5$ Phenyl-4-phenylimino-5-tetrazolon, Bild., Eig., Anal., Acetylverb. *M. Busch, P. Bauer* 1 1069.

$C_{13}H_{12}O$ Diphenylcarbinol, Condensat. mit Benzol-azo-*α*-naphtol *R. Möhlau, E. Kegel* 3 2868.

$C_{13}H_{12}O_2$ *p*,*p'*-Dioxy-diphenylmethan, Verh. d. Dämpfe gg. Tesla-Ströme *H. Kauffmann* 2 1729.

$C_{13}H_{12}O_3$ *α*-*α*-Naphtoxy-propionsäure, Bild., Eig., Anal., Aethylester *C. A. Bischoff* 1 1387.

α-*β*-Naphtoxy-propionsäure, Bild., Eig., Anal., Aethylester, krystall. Untersuch. d. letzt. (Slobodskoi) *C. A. Bischoff* 1 1390.

$C_{13}H_{12}N_2$ Diphenyl-formamidin, Bild. aus Phenyl-formimido-methyläther *W. Wislicenus, M. Goldschmidt* 2 1470.

$C_{13}H_{12}Cl_4$ Bis-*α*,*β*-dichloräthylen-mesitylen, Bild., Eig. *F. Kunckell, Hildebrandt* 3 3264 Anm.

$C_{13}H_{13}N$ Benzyl-anilin, Einw. von Pikrylchlorid *E. Wedekind* 1 434; Bild.: aus Phenyl-benzyl-cyanamid *W. Traube, E. v. Wedelstädt* 1 1384; bei d. Einw. von Nitroso-benzoyl-benzylamin auf Anilin, Anal. d. Nitrosoverb. *H. Apitzsch* 3 3523.

Methyl-diphenyl-amin, Verh. gg. Bromcyan *J. v. Braun* 2 1450.

$C_{13}H_{13}N_3$ Diazobenzol-*p*-toluidid, Bild., Eig., Anal. *A. Wohl, H. Schiff* 2 2752.

$C_{13}H_{14}O_4$ Oxy-3-chromonol-diäthyläther, Bild., Eig., Anal. *M. Bloch, St. v. Kostanecki* 1 473 Anm.

$C_{13}H_{14}N_2$ *p*-Aminobenzyl-anilin, Einw. von *o*-Toluidin u. *m*-Toluylendiamin *P. Cohn, A. Fischer* 2 2587.

$C_{13}H_{14}N_4$ Amino-diphenylguanidin, Bild. aus Thiocarbanilid u. Hydrazinhydrat, Eig., Anal., Additionsprodd. mit Anilin u. *p*-Toluidin, Salze, Benzyliden- u. *m*-Nitrobenzyliden-

Verb., Einw. von Phenolsenföl, Ueberf. in Phenyl-4-anilino-5-triazol u. Methyl-3-phenyl-4-anilino-5-triazol, Benzoylverb. u. Umwandl. ders. in Diphenyl-3.4-anilino-5-triazol, Ueberf. in Phenyl-4-phenylimino-5-tetrazolon *M. Busch, P. Bauer* 1 1062.

p-Diäthylaminophenyl-*p*-cyan-azomethin-carbonsäurenitril, Bild., Eig. *F. Sachs* 1 964.

Diazobenzol-benzylhydrazid, Bild., Eig., Anal. *A. Wohl, H. Schiff* 2 2755.

Diazobenzol-*p*-tolylhydrazid, Bild., Eig., Anal. Oxydat. *A. Wohl, H. Schiff* 2 2752.

Diazo-*p*-toluol-phenylhydrazid, Bild., Eig., Anal., Oxydat. *A. Wohl, H. Schiff* 2 2751.

$C_{13}H_{16}O_2$ α-Aethyl-α-benzyl-acetessigsäure. — Aethylester, Bild., Eig., Anal., Verh. gg. Na-Aethylat *W. Dieckmann* 2 2681.

$C_{13}H_{16}O_4$ Methyl-5-*tert.*-butyl-3-phtalsäure-1.2, Bild., Eig., Anal., Constitut., Ueberf. in *tert.*-Butyl-3-toluyl-1-säure-4 *A. Baur-Thurgau* 2 2568.

$C_{13}H_{16}O_6$ Orcino-bi-α-oxypropionsäure, Bild., Eig., Anal., Diäthylester *C. A. Bischoff* 2 1685.

$C_{13}H_{16}N_4$ *m*, *m'*, *p*, *p'*-Tetraamino-diphenylmethan, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Methylen-di-benzimidazole u. Methylen-di-benzolazimid, Condensat. mit Benzil *J. Meyer, M. Rohmer* 1 257.

$C_{13}H_{17}N$ *tert.*-Butyl-5-xylyl-1.3-cyanid-2, Constitut., Schmp. *A. Baur-Thurgau* 2 2567.

tert.-Butyl-5-xylyl-1.3-cyanid-4, Bild., Eig., Anal., Constitut. *A. Baur-Thurgau* 2 2568.

$C_{13}H_{18}O$ *tert.*-Butyl-5-aceto-2-toluol-1 (Methylketon d. *m*-Butyl-toluols, B. 31, 1345), Oxydat., Constitut. *A. Baur-Thurgau* 2 2569.

tert.-Butyl-5-xylyl-1.3-aldehyd-4. — Oxim (B. 32 3647), Constitut., Ueberf. in *tert.*-Butyl-5-xylyl-1.3-cyanid-4 *A. Baur-Thurgau* 2 2568.

$C_{13}H_{18}O_3$ α-Carvacroxy-propionsäure, Bild., Eig., Anal., Aethylester *C. A. Bischoff* 1 1270.

α-Thymoxy-propionsäure, Bild., Eig., Anal., Aethylester *C. A. Bischoff* 1 1272.

α-*m*-Xylenoxy-*i*-valeriansäure, Bild., Eig., Anal., Aethylester *C. A. Bischoff* 1 1265.

α-*o*-Xylenoxy-*i*-valeriansäure, Bild., Eig., Anal., Aethylester *C. A. Bischoff* 1 1263.

α-*p*-Xylenoxy-*i*-valeriansäure, Bild., Eig., Anal., Aethylester *C. A. Bischoff* 1 1268.

$C_{13}H_{20}O$ Jonon, Bild. aus Citral b *F. Tiemann, M. Kerschbaum* 1 883.

α-Jonon, Bild. von *i*-Geronsäure aus —, Constitut. *F. Tiemann, R. Schmidt* 3 3726; vgl. *dies.* 3 3709.

β-Jonon, Bild. aus β-*cyclo*-Citral *F. Tiemann, R. Schmidt* 3 3722; vgl. *dies.* 3 3705.

ps-Jonon, Stereoisom. Formen d. —, Bild. aus Citral b, Eig., Anal. d. Semicarbazons vom Schmp. 143—144°, Ueberf. in Jonon *F. Tiemann, M. Kerschbaum* 1 879, 882.

$C_{13}H_{20}O_5$ Pulegon-malonsäure, Bild., Eig., Spalt. d. Ester dch. Na-Alkoholat *D. Vorländer* 3 3186.

$C_{13}H_{24}O_4$ Brassylsäure, Bild. aus Undecan-α,λ,λ-tricarbonsäure, Eig., Anal., Ba-Salz, Diamid, Ident. d. Undecanmethylendicarbonsäure von Komppa mit — *F. Krafft, R. Seldis* 3 3575.

Undekamethylendicarbonsäure (von Komppa) Ident. mit Brassylsäure *F. Krafft, R. Seldis* 3 3573.

$C_{13}H_{24}O_{10}$ Strophantobiose-methyläther (Methylstrophantobiosid), Bild., Eig., Constitut., Hydrolyse, Darst., Anal., Mol.-Gew., Oxydat., Bild. von Methylfurfurol u. Lävulinsäure aus — *F. Feist* 2 2067, 2070, 2091.

$C_{13}H_{28}S_4$ Tetrathioäthyl-2.2.4.4-pentan (Acetylaceton-dimercaptol), Bild., Eig., Oxydat. *Th. Posner* 3 2990.

13 III

$C_{13}H_7O_6Cl$ Chlor-3-naphtochinon-1.2-malonsäure-3. — Diäthylester, Bild., Eig., Anal., Mol.-Gew., Na- u. Ba-Salz *H. Hirsch* 2 2414.

Chlor-?-naphtochinon-?-malonsäure. — Diäthylester, Bild. aus d. Dichlornaphtochinon von Plagemann. Eig., Anal. *F. Michel* 2 2403.

$C_{13}H_7O_6Br$ Brom-2-naphtochinon-1.4-malonsäure-3. — Aethylester, Ueberf. in Oxy-2-naphtochinon-1.4-essigsäure-3 *C. Liebermann* 1 572.

$C_{13}H_8OS$ Xanthion, Bild. aus Xanthon, Ueberf. in Letzt. u. Dithioxanthon, Eig., Anal. *R. Meyer* 2 2578; *R. Meyer, J. Szanecki* 2 2580.

$C_{13}H_8O_6N_2$ *p*-Nitrobenzoësäure-*o*-nitrophenylester, Bild., Eig., Anal., Reduct. *O. Kym* 3 2847.

$C_{13}H_8O_7N_4$ *o*-Pikrylamino-benzaldehyd (?), Bild., Eig., Anal. *E. Wedekind* 1 432.

$C_{13}H_8O_8N_4$ *m*-Pikrylamino-benzoësäure, Bild., Eig., Anal. *E. Wedekind* 1 431.

o-Pikrylamino-benzoësäure, Bild., Eig., Anal. *E. Wedekind* 1 431.

p-Pikrylamino-benzoësäure, Bild., Eig., Anal. *E. Wedekind* 1 431.

$C_{13}H_8NCl$ *meso*-Chlor-acridin, Bild. aus Thioacridon *A. Edinger* 3 3770.

$C_{13}H_8NBr$ *meso*-Brom-acridin, Bild., Eig. *A. Edinger* 3 3770.

$C_{13}H_8NJ$ *meso*-Jod-acridin, Bild., Eig. *A. Edinger* 3 3770.

$C_{13}H_9ON$ Acridon, Ueberf. in Thioacridon *A. Edinger* 3 3770.

$C_{13}H_9O_3Br$ Acetonyl-3-brom-2-naphtochinon-1.4 (?), Bild., Eig.,

Anal., Constitut., Methyl- u. Aethyl-Aether *C. Liebermann* 1 574.

$C_{13}H_9O_5N_3$ *p*-Nitrobenzoyl-*o*-nitranilin, Bild., Eig., Anal., Reduct. *O. Kym* 3 2848.

$C_{13}H_9NS$ *meso*-Thioacridon, Bild., Eig., Ueberf. in *meso*-Chlor- u. -Brom-Acridin, Benzyl- u. Benzoyl-Verb. *A. Edinger* 3 3770.

$C_{13}H_{10}ON_2$ *p*-*p*-Aminophenyl-benzoxazol, Bild., Eig., Anal., Farbstoffe mit β-Naphtoldisulfosäure u. α-Naphtol *O. Kym* 3 2848.

Benzoyl-diazobenzol, Bezeichn. als Benzol-azobenzoyl od. Benzoyl-azobenzol *A. Hantzsch* 2 2557.

$C_{13}H_{10}O_2N_2$ Benzol-azo-salicylaldehyd, Kryoskop. Verh. in *p*-Dibrombenzol, Constitut. *K. Auwers, G. Mann* 1 1309; Bild. aus *p*-Oxyazobenzol u. Chloroform in alkal. Lsg., Eig., Anal., Phenylhydrazon, Condensat. mit Anilin u. Acetophenon *W. Borsche* 1 1325.

Furyl-3-phenyl-1-pyrazolon, Bild., Eig., Anal. *S. S. Sandelin* 1 493.

$C_{13}H_{10}O_4N_2$ *m*,*m*'-Dinitro-diphenylmethan, Bild. aus *p*,*p*'-Diamino-*m*,*m*'-dinitro-diphenylmethan, Eig., Anal. d. Diacetylverb. *J. Meyer, M. Rohmer* 1 256.

$C_{13}H_{10}O_4S$ Benzophenon-*o*-sulfosäure, Bild., Eig., Anal. von Salzen, krystallograph. Untersuch. d. NH_4-Salzes (A. Sachs), Darst. von Homolog. *C. Krannich* 3 3486.

$C_{13}H_{10}O_8N_4$ Methyl-phenyl-pikramid, Bild., Eig., Anal. *E. Wedekind* 1 434.

$C_{13}H_{11}ON$ *p*-α-Naphtyl-oxazolin, Bild., Eig., Anal., Salze *F. Saulmann* 2 2638.

p-β-Naphtyl-oxazolin, Bild., Eig., Anal., Dichromat *F. Saulmann* 2 2638.

$C_{13}H_{11}O_2N$ Diphenyl-nitro-methan, Einw. von Diazobenzol, Bild. bei d. Einw. von Diazobenzol auf Nitromethan, Ueberf. in Benzophenon *E. Bamberger, O. Schmidt, H. Levinstein* 2 2055.

$C_{13}H_{11}O_2N_3$ Benzaldehyd-*o*-nitrophenylhydrazon, Kryoskop. Verh. in *p*-Dibrombenzol *K. Auwers, G. Mann* 1 1304.

Nitroformazyl, Bild. bei d. Einw. von Diazobenzol auf Nitromethan in alkal. Lsg., Eig. *E. Bamberger, O. Schmidt, H. Levinstein* 2 2050, 2059.

Phenyl-nitro-formaldehydrazon, Eig., Anal. *E. Bamberger* 2 1787; Bild., Eig., Anal., krystallograph. Untersuch. (Grubenmann) *E. Bamberger, O. Schmidt, H. Levinstein* 2 2050, 2055.

$C_{13}H_{11}O_5N_3$ Dinitro-2.4-*p*-oxyanilino-5-toluol, Bild., Eig., Anal. *F. Reverdin, P. Crépieux* 2 2508.

$C_{13}H_{11}NS$ *p*-α-Naphtyl-thiazolin, Bild., Eig., Anal. d. Pikrats *F. Saulmann* 2 2635.

p-β-Naphtyl-thiazolin, Bild., Eig., Anal., Salze *F. Saulmann* 2 2634.

$C_{13}H_{12}ON_2$ Benzol-azo-anisol, Verh. gg. *p,p'*-Tetramethyldiaminobenzhydrol *R. Möhlau, E. Kegel* 3 2373.

Benzol-azo-*m*-kresol, Dynam. Untersuch. d. Bild. d. — *H. Goldschmidt, G. Keppeler* 1 898.

Benzol-azo-*p*-kresol, Flüchtigk. mit Wasserdampf *E. Bamberger* 2 1950 Anm.

symm. Diphenyl-harnstoff (Carbanilid), Bild. bei d. Einw. von Hydrazinhydrat auf Thiocarbanilid *M. Busch, P. Bauer* 1 1062.

o-Methoxy-azobenzol, Bild., Eig., Anal. Verseif. *E. Bamberger* 3 3190.

p-Toluol-azo-*o*-oxybenzol, Bild., Eig. *E. Bamberger* 3 3191.

$C_{13}H_{12}O_2N_2$ *p*-Oxy-*symm.*-Diphenylharnstoff, Bild., Eig., Anal. *E. Fischer* 2 1701 Anm.; Berichtig. hierzu *ders.* 2 2790.

$C_{13}H_{12}O_2N_4$ *o*-Aminobenzaldehyd-*p*-nitrophenylhydrazon, Farbe d. Lsgg. *E. Bamberger, G. Djierdjian* 1 541.

m-Diazobenzoësäure-phenylhydrazid, Bild., Eig., Anal. *A. Wohl, H. Schiff* 2 2753.

p-Diazobenzoësäure-phenylhydrazid, Bild., Eig., Anal. *A. Wohl, H. Schiff* 2 2753.

Diazobenzol-*m*-hydrazinobenzoësäure, Bild., Eig., Anal. *A. Wohl, H. Schiff* 2 2753.

Nitro-4-diazobenzol-benzylamin, Bild., Eig., Anal. *A. Wohl, H. Schiff* 2 2757.

$C_{13}H_{12}O_3N_2$ *o*-Nitrophenyl-α-picolylalkin, Bild., Eig., Anal., Salze, Acetat, Reduct. *E. Roth* 3 3476.

$C_{13}H_{12}O_4N_2$ Methyl-5-*p*-tolyl-1-pyrazol-dicarbonsäure-3.4, Bild., Eig., Anal., Diäthylester, Ag-Salz, CO_2-Abspalt. *C. Bülow A. Schlesinger* 3 3363.

$C_{13}H_{12}O_4N_4$ *p,p'*-Diamino-*m,m'*-dinitro-diphenylmethan, Bild. aus Methylen-di-*o*-nitranilin, Eig., Anal., Ueberf. in *m,m'*-Dinitro-diphenylmethan u. *m,m',p,p'*-Tetraamino-diphenylmethan *J. Meyer, M. Rohmer* 1 255.

Methylen-di-*o*-nitranilin, Einw. von Salzsäure, Darst. *J. Meyer, M. Rohmer* 1 250.

$C_{13}H_{12}N_2S$ *symm.* Diphenyl-thioharnstoff (Thiocarbanilid), Einw. von Hydrazinhydrat *M. Busch, P. Bauer* 1 1061; Darst. mittels H_2O_2 *J. v. Braun* 2 2727.

$C_{13}H_{13}ON$ Phenyl-α-picolylalkin, Bild., Eig., Anal., Salze *E. Roth* 3 3478.

$C_{13}H_{13}O_2N_3$ Brenztraubensäure-γ-chinaldylhydrazon, Bild., Eig., Anal. *W. Marckwald, M. Chain* 2 1899.

Brenztraubensäure-α-lepidylhydrazon, Bild., Eig., Anal. *W. Marckwald, M. Chain* 2 1896.

$C_{13}H_{13}O_2N_5$ Nitro-4-diazobenzol-benzylhydrazid, Bild., Eig., Anal., Oxydat., Benzalverb. *A. Wohl, H. Schiff* 2 2756.

$C_{13}H_{13}O_3N_3$ Styryl-5-oxy-3-triazol-propionsäure-1, Bild., Eig.,

Anal., Salze, Acetylverb., Methylir. *J. R. Bailey, S. F. Acree* 2 1531.

$C_{13}H_{14}ON_2$ *o*-Aminophenyl-α-picolylalkin, Bild., Eig., Anal., Salze *E. Roth* 3 3478.

$C_{13}H_{14}O_2N_2$ Methylen-*N*,*N*-diphenylhydroxylamin, Bild. aus Phenylhydroxylamin u. Formaldehyd, Eig., Anal., Ueberf. in Anhydro-*p*-hydroxylaminobenzylalkohol u. Glyoxim-*N*-phenyläther *E. Bamberger* 1 947; Bild. aus Phenylhydroxylamin u. Diazomethan, Eig., Anal., Reduct. *E. Bamberger, F. Tschirner* 1 956.

$C_{13}H_{14}O_2N_4$ α-Cinnamoylsemicarbazino-propionitril, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Styryl-5-oxy-3-triazol-propionsäure-1 *J. R. Bailey, S. F. Acree* 2 1531.

$C_{13}H_{14}O_2Cl_2$ Di-ω-chloracetyl-mesitylen, Ueberf. in Bis-α,β-dichloräthylen-mesitylen *F. Kunckell, Hildebrandt* 3 3264 Anm.

$C_{13}H_{14}O_2N_2$ Cyan-hydrocotarnin (Cotarnincyanid, *ps*-Cotarnincyanid), Bild., Eig., Anal., Constitut., Jodmethylat, Verh. gg. Silbersalze, Chlorhydrat *M. Freund, H. Preuss* 1 380, 386; Auffass. als Pseudosalz, Constitut., elektr. Leitfähigk. *A. Hantzsch, M. Kalb* 2 2201.

$C_{13}H_{15}O_2N_3$ *p*-Diäthylaminophenyl-μ-cyan-azomethin-carbonsäure. — Amid, Bild., Eig., Anal. *F. Sachs* 1 965.

$C_{13}H_{15}O_4N_3$ α-Cinnamoylsemicarbazino-propionsäure. — Aethylester, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Styryl-5-oxy-3-triazol-propionsäure-1 *J. R. Bailey, S. F. Acree* 2 1530.

Dinitro-4.6-*tert.*-butyl-5-xylyl-1.3-cyanid-2 (Cyanid-Moschus d. D. R. P. 84336), Constitut. *A. Baur-Thurgau* 2 2567.

$C_{13}H_{16}O_2N_2$ β-*i*-Butyl-γ-phenyl-hydantoïn, Bild., Eig., Anal. *A. Mouneyrat* 2 2395.

$C_{13}H_{17}ON$ *o*,*p*,*ana*-Trimethylchinolin-methylhydroxyd, Bild., Eig., Anal. von Salzen *H. Wikander* 1 647.

$C_{13}H_{17}O_2N$ Citraliden-cyanessigsäure, Ueberf. von — a u. b in *cyclo*-Citral *F. Tiemann, R. Schmidt* 3 3720; vgl. *dies.* 3 3703.

Citraliden-cyanessigsäure b, Bild., Eig., Anal. *F. Tiemann, M. Kerschbaum* 1 882.

$C_{13}H_{17}NS$ *tert.*-Butyl-5-xylidin-1.3.2-senföl, Bild., Eig., Anal. *A. Baur-Thurgau* 2 2564.

$C_{13}H_{18}O_3N_2$ α-Phenylureïdo-*i*-butyl-essigsäure (Phenyl-*i*-cyanatverb. d. *racem.* Leucins), Bild., Eig., Anal. *E. Fischer* 2 2381; Ueberf. in β-*i*-Butyl-γ-phenyl-hydantoïn *A. Mouneyrat* 2 2395.

$C_{13}H_{19}ON$ Formyl-*tert.*-butyl-5-xylidin-1.3.2, Bild., Eig., Anal. *A. Baur-Thurgau* 2 2564.

$C_{13}H_{19}O_4N_3$ β,β'-Diurethyl-α,α'-lutidin, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in β,β'-Diamino-α,α'-lutidin *E. Mohr* 1 1118.

$C_{13}H_{19}NS_2$ *tert.*-Butyl-5-xylidin-1.3.2-thioharnstoff, Bild., Eig. *A. Baur-Thurgau* 2 2564.

$C_{13}H_{25}ON$ Trimethyl-camphenammoniumhydroxyd. — Jodid, Bild., Eig., Anal. *P. Duden, A. E. Macintyre* **1** 482.

$C_{13}H_{28}O_8S_4$ Tetraäthylsulfon-2.2.4.4-pentan (Acetylaceton-tetrasulfon), Bild., Eig., Anal. *Th. Posner* **3** 2990.

13 IV

$C_{13}H_{10}ONCl$ Diphenyl-harnstoffchlorid, Einw. auf β-Acetylphenylhydrazin *H. Rupe, H. Labhardt* **1** 246.

$C_{13}H_{11}ONBr_2$ Oxy-2-dibrom-3.5-benzyl-Anilin. — *N*-Acetylverb., Bildd., Eig., Anal. *K. Auwers* **2** 1923.

$C_{13}H_{12}ONBr$ α-Naphtoësäure-bromäthylamid, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in μ-α-Naphtyloxazolin *F. Saulmann* **2** 2638.

β-Naphtoësäure-bromäthylamid, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in μ-β-Naphtyloxazolin *F. Saulmann* **2** 2637.

$C_{13}H_{12}O_2N_2Cl_2$ Methylen-*N*,*N*-di-*p*-chlorphenylhydroxylamin, Bild., Eig., Anal. *E. Bamberger* **1** 951.

$C_{13}H_{12}O_2N_2Br_2$ Methylen-*N*,*N*-di-*p*-bromphenylhydroxylamin, Bild., Eig. *E. Bamberger* **1** 952.

$C_{13}H_{12}O_4N_2S$ *m*-Kresol-azo-benzolsulfosäure, Dynam. Untersuch. d. Bild. d. — *H. Goldschmidt, G. Keppeler* **1** 900.

$C_{13}H_{17}ON_2J$ Methyl-3-*p*-tolyl-1-jod-5-pyrazol-äthylhydroxyd. — Jodid, Bild., Eig., Anal. *A. Michaelis, Th. Sudendorf* **2** 2616.

$C_{13}H_{19}O_2NS$ Benzolsulfosäure-α-äthylpiperidid, Bild., Eig. *A. Lipp* **3** 3516.

$C_{13}H_{21}O_2NS$ Benzolsulfosäure-heptylamid, Verh. gg. Alkali von versch. Concentrat. *P. Duden* **1** 478.

C_{14}-Gruppe.

$C_{14}H_{10}$ Anthracen, Bild. aus d. Oxydationsprodd. d. Toluols *M. Weiler* **1** 467; Benzoylderivv. *G. Perrier* **1** 816; *Ed. Lippmann, P. Keppich* **3** 3086; Verh. d. Dämpfe gg. Tesla-Ströme *H. Kauffmann* **2** 1729; Bild. aus Phenyl-xylyl-äthan *G. Krämer, A. Spilker* **2** 2266; Einw. von salpetriger Säure *J. Meisenheimer* **3** 3547.

Phenanthren, Synthet. Versuche in d. —-Reihe: Synthese von Methoxy-1- u. -3-Phenanthren *R. Pschorr, O. Wolfes, W. Buckow* **1** 162; Synthese d. *ps*-Thebaols *R. Pschorr* **1** 176; Verh. d. Dämpfe gg. Tesla-Ströme *H. Kauffmann* **2** 1729; Bild. aus Harzöl *G. Krämer, A. Spilker* **2** 2267; Einw. von N_2O_3 *J. Schmidt* **3** 3251.

$C_{14}H_{12}$ Dihydrophenanthren, Bezeichn. d. Restes $C_{14}H_{10}$ als Phenanthran *J. Schmidt* **3** 3254.

Stilben, Bild. aus Benzyliden-benzylhydrazin *A. Wohl, C. Oesterlin* **2** 2738.

$C_{14}H_{14}$ Dibenzyl, Verh. d. Dämpfe gg. Tesla-Ströme *H. Kauffmann* **2** 1729; Bild. aus *asymm.* Dibenzyl-hydrazin, Eig., Anal. *M. Busch, B. Weiss* **2** 2704.

Phenyl-*o*-tolyl-methan, Bild. bei d. Oxydat. d. Toluols *M. Weiler* 1 464.

Phenyl-*p*-tolyl-methan, Bild. bei d. Oxydat. d. Toluols *M. Weiler* 1 464.

14 II

$C_{14}H_8O_4$ Morphenolchinon, Bild., Eig., Acetylverb., Condensat. mit *o*-Toluylendiamin *E. Vongerichten* 1 356.

$C_{14}H_8O_2$ Morphenol, Constitut., Darst. aus Morphin, Oxydat. u. Bromir. d. Acetylverb., Bild., Eig., Anal. d. Benzoylverb. *E. Vongerichten* 1 352.

$C_{14}H_8O_4$ Dioxy-1.2-anthrachinon (Alizarin), Homologe d. —, Hystazarine u. Chinizarine *St. v. Niementowski* 2 1629; Bromadditionsprod. u. Umwandl. dess. in Brom-alizarin *C. Liebermann, C. N. Riiber* 2 1664.

Dioxy-1.4-anthrachinon (Chinizarin), Homologe d. Alizarine, Hystazarine u. —, spectroskop. Verh. *St. v. Niementowski* 2 1629, 1635; Brom-Substitutions- u. -Additions-Prodd. *C. Liebermann, C. N. Riiber* 2 1658.

Dioxy-2.3-anthrachinon (Hystazarin), Homologe d. Alizarins, — u. Chinizarine *St. v. Niementowski* 2 1629.

$C_{14}H_8O_5$ Trioxy-1.2.4-anthrachinon (Purpurin), Bild. aus Brom-2- u. Dibrom-2.3-Chinizarin-1.4 *C. Liebermann, C. N. Riiber* 2 1660.

$C_{14}H_{10}O$ Oxy-3-phenanthren, Bild., Eig., Anal., Acetylverb. *R. Pschorr, C. Sumuleanu* 2 1821.

Oxy-4-phenanthren. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal. *R. Pschorr, B. Jäckel* 2 1828.

$C_{14}H_{10}O_2$ Benzil, Condensat. mit Aethylmercaptan *Th. Posner* 3 2988; Verh. beim Schmelzen *B. Pawlewski* 3 3730. — *β*-Dioxim, Bild., Eig., Anal. d. Doppelverbb. mit Aethylenglykol, Glycerin, Benzol, Essigsäure, Anilin, Pyridin, Aceton *P. Petrenko-Kritschenko* 1 855. — Phenylhydrazon, Kryoskop. Verh. in *p*-Dibrombenzol *K. Auwers, G. Mann* 1 1303.

Morphol, Constitut. *E. Vongerichten* 1 352.

Phenyl-*o*-oxyphenyl-essigsäurelacton, Einw. von Hydrazinhydrat *J. Wedel* 1 767.

$C_{14}H_{10}O_3$ *o*-Benzoyl-benzoësäure, Bild. aus d. Oxydationsprodd. d. Toluols *M. Weiler* 1 469.

p-Benzoyl-benzoësäure, Bild. aus d. Oxydationsprodd. d. Toluols *M. Weiler* 1 468.

α-Phenyl-*α*-oxy-phtalid, Verh. gechlort. *o*-Benzoylbenzoësäuren wie Derivv. d. —. — Acetylverb., Auffass. d. gemischt. Anhydrids d. *o*-Benzoylbenzoë- u. Essig-Säure als — *C. Graebe* 2 2027.

$C_{14}H_{10}O_4$ Benzoylhyperoxyd, Nitrir., Bromir. *L. Vanino, E. Uhlfelder* 1 1045; Theoret. üb. Bild. u. Verh. *C. Engler, J. Weissberg* 1 1103; Einw. von Na-Aethylat, Bild. von Benzoyl-wasserstoffhyperoxyd aus —, Entsteh. aus Benzoyl-

wasserstoffhyperoxyd u. Benzoylchlorid *A. Baeyer, V. Villiger* 2 1569; Bezeichn. als Benzoperoxyd *dies.* 2 2480.

$C_{14}H_{11}N$ *meso*-Amino-anthracen (Mesanthramin), Bild. aus *meso*-Nitroanthracen, Eig., Anal. d. Acetylverb. *J. Meisenheimer* 3 3548.

p-Cyan-Diphenylmethan, Bild., Eig., Anal., Verseif. *N. Moses* 2 2627.

$C_{14}H_{12}O$ Desoxybenzoïn, Einw. d. Na-Verb. auf Dichlor-3.4-naphtochinon-1.2 *H. Hirsch* 2 2417.

Phenyl-*o*-tolyl-keton, Bild. aus d. Oxydationsprodd. d. Toluols, Ueberf. in Anthrachinon *M. Weiler* 1 468.

Phenyl-*p*-tolyl-keton, Bild. aus d. Oxydationsprodd. d. Toluols *M. Weiler* 1 468.

$C_{14}H_{12}O_2$ Benzoïn, Condensat. mit Aethylmercaptan *Th. Posner* 3 2989; Verh. beim Schmelzen *B. Pawlewski* 3 3730.

Diphenylmethan-*p*-carbonsäure, Bild. aus d. Nitril, Eig., Anal. *N. Moses* 2 2627.

$C_{14}H_{12}O_4$ Dibenzaldiperoxyd, Bild., Eig., Anal., Mol.-Gew. *A. Baeyer, V. Villiger* 2 2484.

$C_{14}H_{12}N_2$ Benzaldazin, Bild. aus Benzhydrazid, bezw. Benzal-benzhydrazid *Th. Curtius* 2 2560; Reduct. zu Benzyliden-Benzylhydrazin, Bild. aus Benzylhydrazin *A. Wohl, C. Oesterlin* 2 2737.

Methyl-5-*β*-naphtyl-1-pyrazol, Bild., Eig., Anal., Pt-Salz *C. Bülow, A. Schlesinger* 3 3368.

Phenyl-benzyl-cyanamid, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Benzylanilin *W. Traube, E. v. Wedelstaedt* 1 1384.

$C_{14}H_{12}N_4$ Phenyl-4-anilino-5-triazol, Bild., Eig., Anal., Acetylverb. *M. Busch, P. Bauer* 1 1067.

$C_{14}H_{14}O_3$ *α*-*a*-Naphtoxy-buttersäure, Bild., Eig., Anal., Aethylester *C. A. Bischoff* 1 1388.

α-*β*-Naphtoxy-buttersäure, Bild., Eig., Anal. d. Aethylesters *C. A. Bischoff* 1 1390.

α-*a*-Naphtoxy-*i*-buttersäure, Bild., Eig., Anal., Aethylester *C. A. Bischoff* 1 1388.

α-*β*-Naphtoxy-*i*-buttersäure, Bild., Eig., Anal., Aethylester *C. A. Bischoff* 1 1391.

$C_{14}H_{14}O_4$ Diphenyl-formalhyperoxydhydrat, Bezeichn. als Dibenzalperoxydhydrat *A. Baeyer, V. Villiger* 2 2480.

$C_{14}H_{14}N_2$ Benzyliden-benzylhydrazin, Bild. aus Benzalazin, Eig., Anal., Acetylverb., Bild. von Stilben aus —, Spalt. *A. Wohl, C. Oesterlin* 2 2738; Kuppel. mit Nitro-4-benzoldiazoniumchlorid *A. Wohl, H. Schiff* 2 2753.

$C_{14}H_{14}N_4$ Glykolaldehyd-phenylosazon, Bild., Eig., Anal. *A. Wohl, C. Neuberg* 3 3106.

$C_{14}H_{15}N$ Benzyl-*p*-toludin, Bild. bei d. Einw. von Nitrosobenzoylbenzylamin auf *p*-Toluidin, Eig., Anal. d. Benzolsulfoverb., Nitrosoderiv. *H. Apitzsch* 3 3524.

Dibenzylamin, Bild. aus d. Nitrosoverb. *M. Busch, B. Weiss* 2 2705.

$C_{14}H_{16}O_5$ Brenzcatechino-bi-α-oxybuttersäure-anhydrid, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 2 1674.

Brenzcatechino-bi-α-oxy-*i*-buttersäure-anhydrid, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 2 1675.

$C_{14}H_{16}O_8$ Dreibas. Säure $C_{14}H_{16}O_8$, Bild. aus Sadebaumöl, Eig., Anal. *E. Fromm* 1 1210.

$C_{14}H_{16}N_2$ Aethyliden-diphenyldiamin, Bild. aus Aethylidenoxanilid, Eig. *H. v. Pechmann, O. Ansel* 1 617.

o,o'-Diamino-dibenzyl, Bild. aus *o,o'*-Dinitro-dibenzyl, Eig., Anal. d. Chlorhydrats *M. Busch, B. Weiss* 2 2709.

asymm.-Dibenzyl-hydrazin, Darst., Eig., Anal., Salze, Benzylidenverb., Oxydat. *M. Busch, B. Weiss* 2 2702.

m-Methyl-*p,p'*-diamino-diphenylmethan, Bild., Eig., Anal., Chlorhydrat *P. Cohn, A. Fischer* 2 2587.

$C_{14}H_{17}N_3$ *m*-Methyl-*o,p,p'*-triamino-diphenylmethan, Bild., Eig., Anal. *P. Cohn, A. Fischer* 2 2588.

$C_{14}H_{18}O_4$ Diäthoxy-2.4-ω-acetylacetophenon (Diäthoxy-2.4-benzoyl-Aceton), Bild., Eig., Anal., Verh. gg. HJ *M. Bloch, St. v. Kostanecki* 1 472.

Diäthoxy-2.5-ω-acetylacetophenon, Bild., Eig. Anal., Ueberf. in β-Methyl-oxy-2-chromon *C. Crivelli, St. v. Kostanecki* 2 2513.

$C_{14}H_{18}O_6$ Brenzcatechino-bi-α-oxybuttersäure, Bild., Eig., Anal., Diäthylester, Anhydrid *C. A. Bischoff* 2 1674.

Brenzcatechino-bi-α-oxy-*i*-buttersäure, Bild., Eig., Anal. d. Diäthylesters u. Anhydrids *C. A. Bischoff* 2 1675.

Hydrochin-bi-α-oxybuttersäure, Bild., Eig., Anal., Diäthylester *C. A. Bischoff* 2 1689.

Hydrochin-bi-α-oxy-*i*-buttersäure, Bild., Eig., Anal., Diäthylester *C. A. Bischoff* 2 1689.

Resorcino-bi-α-oxy-buttersäure, Bild., Eig., Anal, Diäthylester *C. A. Bischoff* 2 1680.

Resorcino-bi α-oxy-*i*-buttersäure, Bild., Eig., Anal., Diäthylester *C. A. Bischoff* 2 1681.

$C_{14}H_{18}N_4$ *asymm.*-Di-*o*-aminobenzyl-hydrazin, Bild., Eig., Anal. d. Mono- u. Tri-Acetylverb. *M. Busch, B. Weiss* 2 2708.

$C_{14}H_{20}O$ Methyl-*tert.*-Butyl-5-xylol-1.3-Keton-4 (Ber. 31, 1344), Constitut., Oxydat. *A. Baur-Thurgau* 2 2568.

$C_{14}H_{20}O_3$ α-Carvacroxy-buttersäure, Bild., Eig., Anal., Aethylester *C. A. Bischoff* 1 1271.

α-Carvacroxy-*i*-buttersäure, Bild., Eig., Anal., Aethylester *C. A. Bischoff* 1 1271.

α-Thymoxy-buttersäure, Bild., Eig., Anal., Aethylester *C. A. Bischoff* 1 1273.

α-Thymoxy-*i*-buttersäure, Bild., Eig., Anal., Aethylester *C. A. Bischoff* 1 1273.

$C_{14}H_{24}O_3$ Acetessigsäure-monthylester, Bild., Eig., physiolog. u. bacteriolog. Verh. d. — u. seines Phenylhydrazons, Einw. von Blausäure u. Jodalkylen *P. Cohn, S. Tauss* **1** 731.

$C_{14}H_{24}O_6$ Undecan-α,λ,λ-tricarbonsäure, Bild., Eig., Anal., α-Methyl-λ,λ-diäthyl-ester, Ba-Salz, Ueberf. in Brassylsäure *F. Krafft, R. Seldis* **3** 3574.

$C_{14}H_{26}O_3$ *n*-Heptylsäureanhydrid, Bild., Eig., Anal. *F. Krafft, W. Rosiny* **3** 3576.

$C_{14}H_{30}S_4$ Tetrathioäthyl-2.2.5.5-butan (Acetonylaceton-dimercaptol), Bild., Eig., Oxydat. *Th. Posner* **3** 2992.

14 III

$C_{14}H_6O_2Cl_4$ Benzoyl-2-tetrachlor-3.4.5.6-benzoëSäure, Bild. von Estern *C. Graebe* **2** 2027.

$C_{14}H_6O_4Br_2$ Dibrom-2.3-chinizarin-1.4, Bild., Eig., Anal., spectroskop. Verh., Einw. von schmelz. Kali *C. Liebermann, C. N. Rüber* **2** 1658.

$C_{14}H_7O_2Br$ Brom-morphenol. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal. *E. Vongerichten* **1** 358.

$C_{14}H_7O_4Br$ Brom-alizarin, Bild. aus d. Bromadditionsprodd. d. Alizarins, Eig., Anal. *C. Liebermann, C. N. Rüber* **2** 1664.

Brom-2-chinizarin-1.4, Bild., Eig., Anal., spectroskop. Verh., Einw. von schmelz. Kali *C. Liebermann, C. N. Rüber* **2** 1658.

$C_{14}H_7O_4Br_3$ Bromchinizarin-dibromid, Bild., Eig., Anal. *C. Liebermann, C. N. Rüber* **2** 1663.

$C_{14}H_7O_7Cl$ Chlor-2-naphtochinon-1.4-oxalessigsäure-3. — Diäthylester, Bild., Eig., Anal., krystallograph. Untersuch. *F. Michel* **2** 2407, 2411.

Chlor-3-naphtochinon-1.2-oxalessigsäure. — Diäthylester, Bild., Eig., Anal. *H. Hirsch* **2** 2417.

$C_{14}H_8O_3Cl_2$ Benzoyl-2-dichlor-3.6-benzoësäure, Bild., Eig. d. Aethylesters *C. Graebe* **2** 2027.

$C_{14}H_8O_4N_2$ Chino-*p*:*a*-chinolin-α,γ-dicarbonsäure, Bild., Eig., Anal., Ag-Salz *C. Willgerodt, S. Jablonski* **3** 2923.

$C_{14}H_8O_4Br_2$ m,m'-Dibrom-benzoylhyperoxyd, Bild., Eig. *L. Vanino, E. Uhlfelder* **1** 1047.

o,o'-Dibrom-benzoylhyperoxyd, Bild., Eig., Anal. *L. Vanino, E. Uhlfelder* **1** 1046.

p,p'-Dibrom-benzoylhyperoxyd, Bild., Eig. *L. Vanino, E. Uhlfelder* **1** 1047.

$C_{14}H_8O_4Br_6$ I. Chinizarinhexabromid, Bild., Eig., Anal. *C. Liebermann, C. N. Rüber* **2** 1661.

II. Chinizarinhexabromid, Bild., Eig., Anal., Verb. mit CS_2 *C. Liebermann, C. N. Rüber* **2** 1662.

$C_{14}H_8O_5S$ Anthrachinon-β-sulfosäure. — Chlorid, Diagnose d. prim. u. secund. Amine mit — *O. Hinsberg* **3** 3527.

$C_{14}H_8O_8N_2$ m,m'-Dinitro-benzoylhyperoxyd, Bildd., Eig. *L. Vanino, E. Uhlfelder* **1** 1045.

p,p'-Dinitro-benzoylhyperoxyd, Bild., Eig. *L. Vanino, E. Uhlfelder* 1 1046.

$C_{14}H_9O_2N$ *meso*-Nitro-anthracen, Erkenn. d. Nitroso-anthrons als —, Reduct. zu Mesanthramin *J. Meisenheimer* 3 3547.

Nitro-phenanthren (vom Schmp. 116—117°), Bild. aus Bismononitrodihydrophenanthrenoxyd, Eig., Anal. *J. Schmidt* 3 3257.

meso-Nitroso-anthron, Erkenn. als *meso*-Nitroanthracen *J. Meisenheimer* 3 3547.

$C_{14}H_9O_5Cl$ Chlor-2-naphtochinon-1.4-acetessigsäure-3. — Aethylester, Bild., Eig., Anal., Mol.-Gew., krystallograph. Untersuch. *F. Michel* 2 2404, 2411.

Chlor-3-naphtochinon-1.2-acetessigsäure-4. — Aethylester, Bild., Eig., Anal. *H. Hirsch* 2 2415.

$C_{14}H_9O_5Br$ Brom-2-naphtochinon-1.4-acetessigsäure. — Aethylester, Einw. von Aethylamin u. Kali *C. Liebermann* 1 571.

$C_{14}H_{10}ON_2$ Dibenzenyl-azoxim, Bild. bei d. Einw. d. Caro'schen Reagens auf Benzaldoxim, Eig., Anal. *E. Bamberger* 2 1781.

$C_{14}H_{10}O_2N_2$ Azodibenzoyl, Bild., Eig., Anal. *R. Stollé, A. Benrath* 2 1770.

Chino-*a*:*p*-*a*-methyl-chinolin-*γ*-carbonsäure, Bild., Eig., Anal. *C. Willgerodt, E. v. Neander* 3 2934.

Chino-*p*:*a*-*a*-methyl-chinolin-*γ*-carbonsäure, Bild., Eig., Anal., Salze, Abspalt. von CO_2 *C. Willgerodt, S. Jablonski* 3 2926.

Diphenyl-1.3-oxybiazolon, Bild., Eig., Anal. *H. Rupe, H. Labhardt* 1 243.

$C_{14}H_{10}O_4N_2$ *p,p'*-Dinitro-stilben, Bild. aus *p*-Nitrobenzylchlorid u. Na-Acetoxim *G. Schroeter, M. Peschkes* 2 1981.

meso-Nitro-dihydroanthranol-nitrosit, Erkenn. d. Untersalpetersäureanthracens als — *J. Meisenheimer* 3 3547.

Untersalpetersäure-anthracen, Erkenn. als Salpetrigsäureester d. *meso*-Nitro-dihydroanthranols *J. Meisenheimer* 3 3547.

$C_{14}H_{10}O_4N_4$ *m,m'*-Dinitro-benzaldazin, Bildd., Eig., Anal. *Th. Curtius, A. Lublin* 2 2462.

o,o'-Dinitro-benzaldazin, Bild. aus *o*-Nitrobenzal-hydrazin, Eig. *Th. Curtius, A. Lublin* 2 2463.

p,p'-Dinitro-benzaldazin, Bild., Eig., Anal. *Th. Curtius, A. Lublin* 2 2465.

$C_{14}H_{10}O_4N_6$ Di-*m*-nitrobenzaltetrazon, Bild., Eig., Zers. *Th. Curtius, A. Lublin* 2 2462.

Di-*o*-nitrobenzaltetrazon, Bild., Eig. *Th. Curtius, A. Lublin* 2 2464.

Di-*p*-nitrobenzaltetrazon, Bild., Eig. *Th. Curtius, A. Lublin* 2 2465.

$C_{14}H_{10}O_7N_4$ *o*-Pikrylamino-acetophenon, Bild., Eig., Anal. *E. Wedekind* **1** 482.

p-Pikrylamino-acetophenon, Bildd., Eig., Anal., Phenylhydrazon *E. Wedekind* **1** 432.

$C_{14}H_{10}O_7N_6$ Phenyl-pikryl-äthylidenoxy-*cyclo*-triazan, Bild., Eig., Anal. *H. Voswinckel* **3** 2798.

$C_{14}H_{11}O_2N_3$ *m*-Nitrobenzal-benz-aldazin (*m*-Nitro-benzaldazin), Bild., Eig., Anal. *Th. Curtius, A. Lublin* **2** 2462.

o-Nitrobenzal-benz-aldazin, Bild., Eig., Anal. *Th. Curtius, A. Lublin* **2** 2464.

p-Nitrobenzal-benz-aldazin, Bild., Eig., Anal. *Th. Curtius, A. Lublin* **2** 2465.

$C_{14}H_{11}O_3N$ *N*-Aethyl-oxy-naphtindolchinon, Bild., Eig., Anal. *C. Liebermann* **1** 569.

meso-Nitro-dihydroanthranol, Erkenn. d. Salpetersäure-anthracens als — *J. Meisenheimer* **3** 3547.

Salpetersäure-anthracen, Erkenn. als *meso*-Nitrodihydroanthranol *J. Meisenheimer* **3** 3517.

$C_{14}H_{11}O_3N_3$ *m*-Nitrobenz-*o*-oxybenz-aldazin, Bild., Eig., Anal. *Th. Curtius, A. Lublin* **2** 2463.

$C_{14}H_{11}O_3Br$ Methyläther d. Acetonyl-3-brom-2-naphtochinons-1.4, Bild., Eig., Anal., Constitut. *C. Liebermann* **1** 575.

$C_{14}H_{12}ON_2$ Benzaldoxim-anhydrid (Dihydro-dibenzenylazoxim?), Bild., Eig., Anal., Constitut. *E. Bamberger, B. Szolayski* **3** 3193, 3198.

Benzyliden-benzhydrazid, s. $C_7H_8N_2$, Benzalhydrazin, *symm.* Benzoylverb. d. —

$C_{14}H_{12}O_2N_2$ *β*-Benzildioxim, Bild., Eig., Anal. d. Doppelverbb. mit Aethylenglykol, Glycerin, Benzil, Essigsäure, Anilin, Pyridin, Aceton *P. Petrenko-Kritschenko* **1** 855.

Benzyliden-*m*-hydrazinobenzoësäure, Bild., Eig. *A. Wohl, H. Schiff* **2** 2754.

symm. Dibenzoyl-hydrazin, Bild. aus *symm. N*-Dihydrotetrazin, Eig., Anal. *A. Hantzsch, O. Silberrad* **1** 61, 84; Bild., Eig., Anal. d. K- u. Ag-Salzes, Ueberf. in Azodibenzoyl *R. Stollé, A. Benrath* **2** 1769; Bild. bei d. Einw. von Luft u. Wasser auf *N*-Benzylhydroxylamin *E. Bamberger, B. Szolayski* **3** 3194, 3199.

Glyoxim-*N*-phenyläther, Einw. von Propionsäureanhydrid *H. v. Pechmann, O. Ansel* **1** 620; Darst. aus Phenylhydroxylamin, Eig., Anal., Mol.-Gew. *E. Bamberger* **1** 949; Bild. von Oxyäthyliden- u. Oxypropyliden-Oxanilid aus — *H. v. Pechmann, O. Ansel* **1** 1297.

$C_{14}H_{12}O_3N_2$ Benzaldoxim-*p*-nitrobenzyläther, Bild., Eig., Anal. *G. Schroeter, M. Peschkes* **2** 1982.

$C_{14}H_{12}O_4N_2$ *o,o'*-Dinitro-dibenzyl, Bild., Eig., Anal., Reduct. *M. Busch, B. Weiss* **2** 2709.

	p,p'-Dinitro-dibenzyl, Bild. aus *asymm.*-Di-*p*-nitrobenzyl-hydrazin, Eig. *M. Busch, B. Weiss* 2 2710.
$C_{14}H_{12}O_4N_4$	*m,m'*-Dinitro-*p*-azotoluol, Bild., Eig., Anal. *W. Meigen, W. Normann* 2 2717.
$C_{14}H_{12}O_4N_6$	Glykolaldehyd-*p*-nitrophenylosazon, Bild., Eig., Anal. *A. Wohl, C. Neuberg* 3 3107.
$C_{14}H_{12}O_4S$	*p'*-Methyl-benzophenon-*o*-sulfosäure, Bild., Eig., Anal., Salze, Oxydat. *C. Krannich* 3 3488.
$C_{14}H_{12}O_5N_4$	Di-*o*-nitrobenzyl-nitrosamin, Bild. aus *asymm.*-Di-*o*-nitrobenzylhydrazin, Eig., Reduct. *M. Busch, B. Weiss* 2 2706.
$C_{14}H_{12}O_6N_4$	Aethyl-phenyl-pikramid, Bild., Eig., Anal. *E. Wedekind* 1 434.
$C_{14}H_{13}ON$	Benzaldoxim-*O*-benzyläther, Bildd., Eig., Anal. *G. Schroeter, M. Peschkes* 2 1981.
	Benzoësäure-*p*-toluid, Bild. bei d. Einw. von *p*-Toluidin auf Nitroso-benzoyl-benzylamin, Eig., Anal. *H. Apitzsch* 3 3524.
	Benzyl-*i*-benzaldoxim, Bild. bei d. Einw. von Luft u. Wasser auf *N*-Benzylhydroxylamin, Eig., Anal., Mol.-Gew., Spalt. *E. Bamberger, B. Szolayski* 3 3193, 3199.
	Methyl-benzanilid, Bild. aus Phenyl-benzimidomethyläther Eig. *W. Wislicenus, M. Goldschmidt* 2 1471.
	β-Methyl-*μ*-*α*-naphtyl-oxazolin, Bild., Eig., Anal. von Salzen *F. Saulmann* 2 2639.
	β-Methyl-*μ*-*β*-naphtyl-oxazolin, Bild., Eig., Anal. von Salzen *F. Saulmann* 2 2639.
	Phenyl-benzimidomethyläther, Ueberf. in Methyl-benzanilid *W. Wislicenus, M. Goldschmidt* 2 1471.
$C_{14}H_{13}ON_3$	Benzyliden-formyl-phenyltriazan, Bild., Eig., Anal. *A. Wohl* 2 2759.
	Benzyliden-nitrosobenzylhydrazin, Bild. aus Nitrosobenzylhydrazin, Eig., Anal. *Th. Curtius* 2 2562.
$C_{14}H_{13}O_2N_3$	Anhydrid d. Dimethyl-2,4-chinol-*p*-nitrophenylhydrazons, Bild., Eig., Anal. *E. Bamberger, F. Brady* 3 3656; vgl. *E. Bamberger* 3 3620.
$C_{14}H_{13}O_2N_5$	Nitro-4-diazobenzol-benzylidenmethylhydrazid, Bild., Eig., Anal. *A. Wohl, H. Schiff* 2 2755.
$C_{14}H_{13}NS$	*β*-Methyl-*μ*-*α*-naphtyl-thiazolin, Bild., Eig., Anal. d. Pt-Salzes *F. Saulmann* 2 2635.
	μ-*α*-Naphtyl-penthiazolin, Bild., Eig., Anal., Salze *F. Saulmann* 2 2636.
	μ-*β*-Naphtyl-penthiazolin, Bild., Eig., Anal., Salze *F. Saulmann* 2 2635.
$C_{14}H_{13}N_2Br$	Bromäthenyl-diphenyl-amidin, Schmp. *H. v. Pechmann, O. Ansel* 1 617.
$C_{14}H_{14}ON_2$	*o*-Azoxy-toluol, Elektrolyt. Darst. aus *o*-Nitrotoluol *W. Loeb* 2 2383.

	p-Azoxy-toluol, Bild. in was. *p*-Tolylhydroxylaminlegg. *E. Bamberger* 1 115.
	Benzaldehyd-*o*-anisylhydrazin, Kryoskop. Verh. in *p*-Dibrombenzol *K. Auwers, G. Mann* 1 1304.
	Dibenzyl-nitrosamin, Reduct. *M. Busch, B. Weiss* 2 2704.
	Phenylessigsäure-phenylhydrazid (*s*-Phenylacetyl-phenylhydrazin), Einw. von Harnstoffchlorid u. Phosgen *H. Rupe, H. Labhardt* 1 244.
$C_{14}H_{14}O_2N_2$	Phenol-azo-*o*-phenetol, Kryoskop. Verh. in *p*-Dibrombenzol, Constitut. *K. Auwers, G. Mann* 1 1309.
	Phenyl-*o*-oxyphenyl-acethydrazid, Bild., Eig., Anal., Benzal- u. *o*-Carboxybenzal-Verb. *J. Wedel* 1 767.
	symm. Phenyl-*o*-anisyl-harnstoff, Bild aus *o*-Methoxyphenylurethan, Eig. *J. H. Ransom* 1 204.
$C_{14}H_{14}O_3N_4$	Trimethyl-1.3.7-phenyl-9-harnsäure, Bild., Eig., Anal., Salze *E. Fischer* 2 1708.
$C_{14}H_{14}O_4N_4$	*asymm.*-Di-*o*-nitrobenzyl-hydrazin, Bild., Eig., Anal., Chlorhydrat, Einw. von N_2O_3, Benzyliden-, Formyl- u. Diacetyl-Verb., Reduct., Oxydat. *M. Busch, B. Weiss* 2 2706.
	asymm.-Di-*p*-nitrobenzyl-hydrazin, Bild., Eig., Anal., Chlorhydrat, Benzylidenverb., Oxydat. *M. Busch, B. Weiss* 2 2710.
$C_{14}H_{14}O_6N_2$	Benzol-azo-diacetbernsteinsäure. — Diäthylester, Verh. gg. sd. Wasser, Ueberf. in Methyl-5-phenyl-1-pyrazoldicarbonsäurediäthylester-3.4 *F. Stolz* 1 262; Entsteh. von Methyl-5-phenyl-1-pyrazol-dicarbonsäure-3.4 aus — (Correct. zu B. 32, 2880) *C. Bülow* 3 3266.
$C_{14}H_{15}O_3N_3$	Styryl-5-methoxy-3-triazol-propionsäure-1. — Methylester, Bild., Eig., Anal. *J. R. Bailey, S. F. Acree* 2 1532.
$C_{14}H_{15}O_5N$	Anil-*γ*-oxal-*α*,*α*-dimethyl-acetessigsäure. — Dimethylester, Bild., Eig., Anal. *M. Conrad* 3 3435.
$C_{14}H_{18}N_2S_2$	*p*-*i*-Propylphenyl-4-dicyan-2.6-dihydroazdithin, Bild., Eig., Anal. *G. Hellsing* 2 1777.
$C_{14}H_{16}N_2S$	*α*,*α*'-Lutidyl-*γ*-sulfid, Bild., Eig., Anal., Salze, Oxydat. zum Sulfon *W. Marckwald, W. Klemm, H. Trabert* 2 1564.
$C_{14}H_{16}N_2S_2$	*α*,*α*'-Lutidyl-*γ*-disulfid, Bild., Eig., Anal., Salze *W. Marckwald, W. Klemm, H. Trabert* 2 1565.
$C_{14}H_{17}O_5N$	Hydrocotarnin-essigsäure. — Acetylverb., Bild. aus Cotarninhyperoxyd, Eig., Anal. *M. Freund, H. Preuss* 1 389.
$C_{14}H_{18}ON_2$	*α*-Amino-zimmtsäurepiperidid. — Benzoylverb., Bild., Eig., Anal. *E. Erlenmeyer jun.* 2 2037.
$C_{14}H_{18}O_4N_2$	Cyan-hydrocotarnin-methylhydroxyd. — Jodid, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in d. Verbb. $C_{14}H_{19}O_4N_2J$ u. $C_{14}H_{18}O_4N_2$ *M. Freund, H. Preuss* 1 382, 387.
	Verb. $C_{14}H_{18}O_4N_2$, Bild. aus d. Verb. $C_{14}H_{19}O_4N_2J$, bezw. Cyanhydrocotarnin-jodmethylat *M. Freund, H. Preuss* 1 382.

$C_{14}H_{18}O_8N_2$ Bis-nitroso-β-ketohexamethylen-α-carbonsäure. — Diäthylester, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in α-Oximinopimelinsäure *W. Dieckmann* 1 594.

Bis-nitroso-methyl-β-ketopentamethylen-carbonsäure. — Diäthyl- u. Dimethyl-Ester, Bild., Eig., Anal., Mol.-Gew., Spalt. *W. Dieckmann, A. Groeneveld* 1 604.

$C_{14}H_{20}OS_2$ Phenyl-1-dithioäthyl-3.3-butanal-1 (Benzoylacetonmercaptol), Bild., Eig., Oxydat. *Th. Posner* 3 2991.

$C_{14}H_{20}O_5S_2$ Phenyl-1-diäthylsulfon-3.3-butanal-1 (Benzoylacetondisulfon), Bild., Eig., Anal. *Th. Posner* 3 2991.

$C_{14}H_{21}O_5N$ Cotarninmethin-methylhydroxyd. — Jodid, Bild. aus Cotarninhyperoxyd, Eig. *M. Freund, H. Preuss* 1 388.

$C_{14}H_{24}ON_2$ α,α'-Tetramethyl-pyrrolincarbonsäure-piperidid, Bild., Eig., Anal. *H. Pauly, C. Böhm* 1 923.

$C_{14}H_{30}O_6S_4$ Tetraäthylsulfon-2.2.5.5-hexan (Acetonylacetontetrasulfon), Bild., Eig., Anal. *Th. Posner* 3 2992.

14 IV

$C_{14}H_7O_2NCl_2$ Dichlor-3.4-phtalanil (B. 32, 1994), Erkenn. als Dichlor-3.6-phtalanil *C. Graebe* 2 2019.

Dichlor-3.6-phtalanil, Bild., Eig., Anal. *C. Graebe, S. Gourevits* 2 2024.

$C_{14}H_{10}O_2N_2Cl_2$ Glyoxim-*N*-*p*-chlorphenyläther, Bild., Eig. *E. Bamberger* 1 952.

$C_{14}H_{10}O_2N_2Br_2$ Glyoxim-*N*-*p*-bromphenyläther, Bild., Eig., Anal. *E. Bamberger* 1 952.

$C_{14}H_{11}ONCl_2$ *p*-Chlorbenzaldoxim-*p*-chlorbenzyläther, Bild., Eig., Anal. *G. Schröter, M. Peschkes* 2 1984.

$C_{14}H_{11}ONBr_2$ *p*-Brombenzaldoxim-*p*-brombenzyläther, Bild., Eig., Anal. *G. Schröter, M. Peschkes* 2 1981.

$C_{14}H_{12}O_3NBr$ Brom-2-naphtochinon-1.4-äthylacetamid, Bild., Eig., Anal. *C. Liebermann* 1 569.

$C_{14}H_{14}ONBr$ α-Naphtoësäure-β-brompropylamid, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in β-Methyl-μ-α-naphtyl-oxazolin *F. Saulmann* 2 2639.

β-Naphtoësäure-β-brompropylamid, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in β-Methyl-μ-β-naphtyl-oxazolin *F. Saulmann* 2 2639.

$C_{14}H_{15}ON_3S$ Amino-3-dimethylamino-6-phenazthioniumhydroxyd (Dimethylthionin), Bild., Eig., Anal. von Salzen *F. Kehrmann, W. Schapöschnikoff* 3 3294.

$C_{14}H_{16}O_2N_2S$ Di-α,α'-lutidyl-γ-sulfon, Bild., Eig., Anal., Salze *W. Marckwald, W. Klemm, H. Trabert* 2 1564.

$C_{14}H_{17}O_2N_2P$ Di-*p*-toluido-orthophosphorsäure, Bild., Eig., Anal. *W. Autenrieth, P. Rudolph* 2 2107.

$C_{14}H_{19}O_4N_2J$ Verb. $C_{14}H_{19}O_4N_2J$, Bild. aus Cyanhydrocotarnin-jodmethylat, Eig., Ueberf. in eine Verb. $C_{14}H_{18}O_4N_2$ *M. Freund, H. Preuss* 1 382.

C_{15}-Gruppe.

$C_{15}H_{12}$ Methyl-2-anthracen, Bild. aus Methyl-2-hystazarin-6.7, Oxydat. zu Methyl-2-anthrachinon *St. v. Niementowski* 2 1633.

Methyl-?-anthracen, Bild. aus Phenyl-xylyl-äthan *G. Krämer, A. Spilker* 2 2266.

Methyl-?-phenanthren, Bild. aus Harzöl *G. Krämer, A. Spilker* 2 2267.

15 II

$C_{15}H_8O_7$ α-Naphtochinon-ε-indon-dicarbonsäure. — Diäthylester, Bild., Eig., Anal. *C. Liebermann* 1 577.

$C_{15}H_{10}O_2$ Flavon, Aufbau aus seinen Spaltungsprodd., Bild. aus *o*-Aethoxybenzoyl-ω-acetophenon *St. v. Kostanecki, J. Tambor* 1 330; Derivv. d. — vgl. Sachregister.

$C_{15}H_{10}O_3$ Fluorenoxalsäure, Bild., Eig. *W. Wislicenus* 1 773. — Aethylester, Bild., Eig., Anal. *W. Wislicenus* 1 771; *J. Thiele* 1 852. — Phenylhydrazon d. Aethylesters, Bild., Eig., Anal. *W. Wislicenus* 1 772.

Methoxy-3-phenanthrenchinon, Bild., Eig., Anal. *R. Pschorr, O. Wolfes, W. Buckow* 1 175.

Morphenol-methyläther, Darst. aus Morphin, Ueberf. in Morphenol *E. Vongerichten* 1 358.

o-Oxybenzal-1-cumaranon, Bild., Eig., Anal. *R. Störmer, F. Bartsch* 3 3178.

p-Oxybenzal-1-cumaranon, Bild., Eig., Anal. *R. Störmer, F. Bartsch* 3 3178.

Oxy-2-flavon, Bild. aus Diäthoxy-2.5-ω-benzoyl-acetophenon *C. Crivelli, St. v. Kostanecki* 2 2514.

Oxy-4'-flavon, Bild., Eig., Anal., Acetylverb., Aethyläther *S. Grossmann, St. v. Kostanecki* 2 2516.

$C_{15}H_{10}O_4$ Dioxy-2.2'-flavon, Bild., Eig., Anal., Diacetylverb. *St. v. Kostanecki, A. Seifart* 2 2512.

Dioxy-2.3'-flavon, Bild., Eig., Anal. Diacetylverb. *J. Blumstein, St. v. Kostanecki* 2 1480.

Dioxy-3.3'-flavon, Bild., Eig., Anal., Diacetylverb. *B. v. Harpe, St. v. Kostanecki* 1 325.

Methyl-2-alizarin-7.8, Bild., Eig., Anal., Diacetylverb., spectroskop. Verh. *St. v. Niementowski* 2 1632.

Methyl-2-chinizarin-5.8, Bild., Eig., Anal., Diacetylverb., spectroskop. Verh. *St. v. Niementowski* 2 1634.

Methyl-2-hystazarin-6.7, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Methyl-2-anthracen, Diacetylverb., spectroskop. Verh. *St. v. Niementowski* 2 1633.

$C_{15}H_{10}O_5$ Apigenin, Erkenn. als Trioxy-1.3.4'-flavon *J. Czajkowski, St. v. Kostanecki, J. Tambor* 2 1996.

Trioxy-1.3.4'-flavon (Apigenin), Bild. aus Trimethoxy-1.3.4'-flavon, Eig., Anal., Triacetylverb., Dimethyl-3.4'- u. Diäthyl-3.4'-Aether, Darst. aus Apiin-Merck *J. Czajkowski,*

St. v. Kostanecki, J. Tambor 2 1992; Vork. von Luteolin im — aus d. Petersilie *E. Vongerichten* 2 2334; Methyläther u. Derivv. dess. *ders.* 3 2904.

Trioxy-2.3'.4'-flavon, Bild., Eig., Anal., Acetylverb. *St. v. Kostanecki, Th. Schmidt* 1 330.

$C_{15}H_{10}O_6$ Methyl-tetraoxy-anthrachinon, Bild. aus Aloïn, Eig., Anal. *E. Seel* 3 3213.

Tetraoxy-1.3.3'.4'-flavon (Luteolin, Oxy-apigenin), Constitut., Vork. d. Methyl-4'-äthers in d. Spaltungsprodd. d. Petersilienglykoside, Bild. aus d. Methyl-4'-äther, Eig., Anal., Tetraacetyl- u. Tetrabenzoyl-Deriv. *E. Vongerichten* 2 2336, 2341; Geschichtl., Constitut., Synthese, Eig., Anal., Tetraacetylverb. *St. v. Kostanecki, A. Rötycki, J. Tambor* 3 3410.

$C_{15}H_{12}O$ Methoxy-1-phenanthren, Bild., Eig., Anal., Pikrat *R. Pschorr, O. Wolfes, W. Buckow* 1 170.

Methoxy-3-phenanthren, Bild., Eig., Ueberf. in Methoxy-3-phenanthrenchinon *R. Pschorr, O. Wolfes, W. Buckow* 1 175.

Methoxy-4-phenanthren, Bild., Eig., Anal., Pikrat, Ueberf. in Acetoxy-4-phenanthren, Bromir. *R. Pschorr, B. Jäckel* 2 1827.

$C_{15}H_{12}O_2$ *o*-Oxybenzal-acetophenon, Darst., Kuppel. mit Diazobenzol *W. Borsche* 1 1327.

Oxy-3-methoxy-4-phenanthren (*i*-Methylmorphol), Bild., Eig., Anal. d. Acetylverb. *R. Pschorr, C. Sumuleanu* 2 1823.

Oxy-4-methoxy-3-phenanthren (Methylmorphol). — Acetylverb., Ueberf. in Dimethylmorphol *E. Vongerichten* 2 1824.

$C_{15}H_{12}O_5$ Acetonyl-2-naphtochinon-1.4-essigsäure-3. — Aethylester, Bild., Eig., Anal. *C. Liebermann* 1 578; Bild., Eig., Anal., Mol.-Gew. *F. Michel* 2 2404.

$C_{15}H_{12}N_4$ Methylen-di-benzimidazol (Diimidazol d. *m,m',p,p'*-Tetraamino-diphenylmethans), Bild., Eig., Anal. von Salzen, Hydrat *J. Meyer, M. Rohmer* 1 259.

$C_{15}H_{13}N$ Tolyl-*p*-cyanphenyl-methan, Bild., Eig., Anal., Verseif. *N. Moses* 2 2627.

$C_{15}H_{14}O$ Dibenzylketon, Condensat. mit Nitro-malonaldehyd *H. B. Hill, C. A. Soch* 1 1241.

$C_{15}H_{14}O_2$ *p*-Tolyl-*p*-carboxyphenyl-methan, Bild., Eig., Anal. *N. Moses* 2 2628.

$C_{15}H_{14}N_2$ Benzal-*o*-xylylenhydrazin, Bild., Eig., Anal. *K. Fränkel* 3 2813.

Dibenzyl-cyanamid, Bild. aus Tribenzylamin u. Bromcyan, Eig. *J. v. Braun* 2 1451.

$C_{15}H_{14}N_4$ Methyl-3-phenyl-4-anilino-5-triazol, Bild., Eig., Anal., Chlorhydrat *M. Busch, P. Bauer* 1 1068.

$C_{15}H_{15}N_3$ *N,N*-Diphenyl-*μ*-imino-tetrahydroglyoxalin, Bild., Eig., Anal. *W. Traube, E. v. Wedelstädt* **1** 1385.

$C_{15}H_{15}N_5$ *o*-Tolyl-4-*o*-tolylimino-5-tetrazolon, Bild., Eig., Anal. *M. Busch, P. Bauer* **1** 1071.

p-Tolyl-4-*p*-tolylimino-5-tetrazolon, Bild., Eig., Anal. *M. Busch, P. Bauer* **1** 1073.

$C_{15}H_{16}O_2$ *p,p'*-Dimethoxy-diphenylmethan, Verh. d. Dämpfe gg. Tesla-Ströme *H. Kauffmann* **2** 1730.

$C_{15}H_{16}O_3$ *α*-*α*-Naphtoxy-*i*-valeriansäure, Bild., Eig., Anal., Aethylester *C. A. Bischoff* **1** 1388.

α-*β*-Naphtoxy-*i*-valeriansäure, Bild., Eig., Anal., Aethylester *C. A. Bischoff* **1** 1391.

$C_{15}H_{16}O_6$ Benzyliden-bisacetessigsäure. — Diäthylester, Isom. Ammoniakderivv. d. — *P. Rabe* **3** 3808.

$C_{15}H_{16}O_8$ Verb. $C_{15}H_{16}O_8$, Bild. aus Glycerinaldehyd u. Phloroglucin, Eig., Anal. *A. Wohl, C. Neuberg* **3** 3101.

$C_{15}H_{16}N_2$ *N*-*o*-Aminobenzyl-dihydro-*i*-indol, Bild., Eig., Anal. *K. Fränkel* **3** 2818.

Propenyl-diphenylamidin, Bild., Eig., Anal. *H. v. Pechmann, O. Ansel* **1** 620.

$C_{15}H_{17}N_3$ Benzol-azo-dimethyl-*m*-toluidin, Bild., Eig., Anal., Pt-Salz *S. Samelson* **3** 3479.

$C_{15}H_{18}N_2$ *p*-Amino-*p'*-dimethylamino-diphenylmethan, Bild., Eig., Anal. *P. Cohn, A. Fischer* **2** 2590.

o-Amino-*m*-xylyl-*N*-*p*-toluidin, Bild., Eig., Anal., Chlorhydrat, Einw. von *m*-Tolylendiamin *P. Cohn, A. Fischer* **2** 2591.

m-Methyl-*p*-amino-benzyl-*N*-*p*-toluidin, Bild., Eig., Anal. *P. Cohn, A. Fischer* **2** 2589.

Methylen-di-*p*-tolyl-diimid, Condensat. mit *β*-Naphtol *F. Ullmann, E. Naef* **1** 909.

$C_{15}H_{18}N_4$ Amino-di-*o*-tolyl-guanidin, Bild., Eig., Anal., Salze, Benzylidenverb., Einw. von Acetanhydrid u. N_2O_3 *M. Busch, P. Bauer* **1** 1070.

Amino-di-*p*-tolyl-guanidin, Bild., Eig., Anal., Benzyliden- u. *o*-Oxybenzyliden-Verb., Einw. von Phenylsenföl, Ameisensäure u. N_2O_3 *M. Busch, P. Bauer* **1** 1072.

$C_{15}H_{19}N_3$ *o,p,o'*-Triamino-di-*m*-tolyl-methan, Bild., Eig., Anal. *P. Cohn, A. Fischer* **2** 2592.

o,p,p'-Triamino-di-*m*-tolylmethan, Bild., Eig., Anal. *P. Cohn, A. Fischer* **2** 2589.

$C_{15}H_{20}O_6$ Orcino-bi-*α*-oxy-*i*-buttersäure, Bild., Eig., Anal. d. Diäthylesters *C. A. Bischoff* **2** 1685.

Orcino-bi-*α*-oxy-*n*-buttersäure, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* **2** 1685.

$C_{15}H_{20}N_4$ Tetraamino-2.4.2'.4'-ditolyl-5.5'-methan, Bild., Eig., Anal., Condensat. mit *β*-Naphtol *F. Ullmann, E. Naef* **1** 915.

$C_{15}H_{22}O_3$ α-Carvacroxy-i-valeriansäure, Bild., Eig., Anal., Aethylester *C. A. Bischoff* 1 1271.
α-Thymoxy-i-valeriansäure, Bild., Eig., Anal., Aethylester *C. A. Bischoff* 1 1273.

15 III

$C_{15}H_7O_6Cl$ Anhydro-Chlor-2-naphtochinon-1.4-acetondicarbonsäure. — Diäthylester, Bild., Eig., Anal., Mol.-Gew. *F. Michel* 2 2408.

$C_{15}H_9O_3Br_3$ Methoxy-4-dibrom-phenanthrenchinon, Bild., Eig., Anal. *R. Pschorr, B. Jäckel* 2 1828.

$C_{15}H_9O_3Br$ Brom-6-indon-7-resorcinäther-5, Bild., Eig., Anal., Acetylverb. *Th. Lanser, F. Wiedermann* 2 2421.

$C_{15}H_{10}OBr_2$ Methoxy-4-dibrom-phenanthren, Bild., Eig., Anal., Oxydat. zum Chinon *R. Pschorr, B. Jäckel* 2 1828.

$C_{15}H_{11}ON$ (γ-)Anilino-5-indon-7, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in α,γ-Diketohydrinden *S. Schlossberg* 2 2427.

$C_{15}H_{11}O_4Cl$ Chlor-2-naphtochinon-1.4-acetylaceton-3, Bild., Eig., Anal., Mol.-Gew. *F. Michel* 2 2405.
Chlor-3-naphtochinon-1.2-acetylaceton-4, Bildd., Eig., Anal. *H. Hirsch* 2 2415.

$C_{15}H_{11}O_4Br$ Brom-3-naphtochinon-1.2-acetylaceton-4, Bildd., Eig., Anal. *H. Hirsch* 2 2417.

$C_{15}H_{11}O_5N$ *N*-Aethyl-α-naphtindolinonchinon-carbonsäure (Aethyl-oxy-naphtindolchinon-carbonsäure). — Aethylester, Bild., Eig., Anal. d. Aethylamin-, Na- u. Cu-Salzes, Verseif. *C. Liebermann* 1 568.

$C_{15}H_{12}ON_2$ (γ)-Phenylhydrazino-5-indon-7. — Phenylhydrazon, Bild., Eig., Anal. *S. Schlossberg* 2 2429.

$C_{15}H_{12}O_2N_2$ Phenyl-1-benzyl-3-oxybiazolon, Bild., Eig., Anal. *H. Rupe, H. Labhardt* 1 245.
Methyl-3-furfural-4-phenyl-1-pyrazolon-5, Bild., Eig., Anal. *J. Tambor* 1 870.

$C_{15}H_{12}O_4N_4$ Benzyliden-phenylurazin, Bild., Eig., Anal., Constitut. *M. Busch, C. Heinrichs* 1 462.

$C_{15}H_{12}ON_2$ Phenyl-1-benzyl-3-oxy-5-triazol, Bild., Eig., Anal. *H. Rupe, H. Labhardt* 1 244.

$C_{15}H_{13}O_3Br$ Aethyläther d. Acetonyl-3-brom-2-naphtochinons-1.4(?), Bild., Eig., Anal., Constitut. *C. Liebermann* 1 575.

$C_{15}H_{14}ON_2$ *o*-Oxybenzal-*o*-xylylenhydrazin, Bild., Eig., Anal. *K. Fränkel* 3 2813.

$C_{15}H_{14}ON_4$ Methylen-di-benzimidazol-hydrat, Bild., Eig., Anal. d. Pt-Salzes *J. Meyer, M. Rohmer* 1 259.

$C_{15}H_{14}O_2N_2$ Benzal-*o*-oxymethyl-benzhydrazid, Bild., Eig., Anal. *J. Wedel* 1 769.
N-*o*-Nitrobenzyl-dihydro-i-indol, Bild., Eig., Anal., Reduct. *K. Fränkel* 3 2817.
N-*p*-Nitrobenzyl-dihydro-i-indol, Bild., Eig., Anal. *K. Fränkel* 3 2818.

$C_{15}H_{14}O_2N_4$ Phenyl-carbazil-äthylidenoxy-*cyclo*-triazan, Bild., Eig., Anal. *H. Voswinckel* 3 2797.

$C_{15}H_{14}O_4S$ Dimethyl-2′.4′-benzophenon-2-sulfosäure, Bild., Eig., Anal., Salze *C. Krannich* 3 3439.

$C_{15}H_{14}O_5N_4$ *symm.*-Diphenylcarbazid-dicarbonsäure. — Diäthylester, Bild., Eig., Anal. *M. Busch, C. Heinrichs* 1 460.

Formyl-*asymm.*-di-*o*-nitrobenzyl-hydrazin, Bild., Eig., Anal. *M. Busch, B. Weiss* 2 2707.

$C_{15}H_{14}N_2S$ Phenyl-dihydro-*i*-indyl-thioharnstoff, Bild., Eig., Anal. *K. Fränkel* 3 2813.

$C_{15}H_{15}O_2N$ *asymm.*-*m*-Xylenol-phenylcarbaminat, Bild., Eig., Anal. *R. Störmer, J. Boes* 3 3020.

$C_{15}H_{15}O_5N_3$ *asymm.*-Di-*o*-nitrobenzyl-semicarbazid, Bild., Eig., Anal. *M. Busch, B. Weiss* 2 2710.

$C_{15}H_{16}O_2N_2$ Formhydroxamoxim-dibenzyläther, Bild., Eig., Anal., Chlorhydrat *G. Schröter, M. Peschkes* 2 1985.

racem.-Glycerinaldehyd-diphenylhydrazon, Bild., Eig., Anal. *A. Wohl, C. Neuberg* 3 3101.

$C_{15}H_{16}O_4N_2$ Dimethyl-2.5-*N*-*o*-methyl-*m*′-amino-phenyl-pyrrol-dicarbonsäure-3.4. — Acetylverb. d. Diäthylesters, Bild., Eig., Anal. *C. Bülow* 2 2869.

Dimethyl-2.5-*N*-*p*-methyl-*m*-amino-phenyl-pyrrol-dicarbonsäure-3.4. — Acetylverbb. d. Diäthylesters, Bild. aus Diacetbernsteinsäureester u. *o*-Acetyl-*m*-toluylendiamin, sowie dch. Acetyliren d. Condensationsprod. aus Diacetbernsteinsäureester u. *m*-Toluylendiamin, Eig., Anal. *C. Bülow* 2 2368.

$C_{15}H_{16}O_6N_2$ *p*-Toluol-azo-diacetbernsteinsäure. — Diäthylester, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Methyl-5-p-tolyl-1-pyrazol-dicarbonsäurediäthylester-3.4 *C. Bülow, A. Schlesinger* 3 3363.

$C_{15}H_{16}N_2S$ Di-*o*-tolyl-thioharnstoff, Einw. von Hydrazin *M. Busch, P. Bauer* 1 1070.

Di-*p*-tolyl-thioharnstoff, Einw. von Hydrazin *M. Busch, P. Bauer* 1 1072.

$C_{15}H_{17}OJ$ *p*-Tolyl-*asymm.*-*m*-xylyl-jodiniumhydroxyd, Bild., Eig., Anal. von Salzen *C. Willgerodt, C. A. Howells* 1 849.

$C_{15}H_{17}O_5N$ Phenyl-4-amino-2-hepten-2-on-6-dicarbonsäure-3.5. — Diäthylester, Bild., Eig., Anal. d. α- u. β-Form, Umwandl. ders. in einand., Hydrat *P. Rabe* 3 3805.

$C_{15}H_{18}ON_2$ Anilid d. Oxymethylen-tropinons, Bild., Eig., Anal., Mol.-Gew. *R. Willstätter, F. Iglauer* 1 363.

$C_{15}H_{18}O_2N_2$ Chino-*p*: *a*-*a*-methyl-chinolin-dimethylhydroxyd. — Jodid, Bild., Eig., Anal. *C. Willgerodt, S. Jablonski* 3 2927.

Methylen-*N*, *N*-di-*m*-tolylhydroxylamin, Bild. aus *m*-Tolylhydroxylamin u. Formaldehyd, Eig., Anal. *E. Bamberger* 1 951; Bild. aus *m*-Tolylhydroxylamin u.

Diazomethan, Eig., Anal. *E. Bamberger, F. Tschirner* 1 958.

Methylen-*N*,*N*-di-*p*-tolylhydroxylamin, Bild. aus *p*-Tolylhydroxylamin u. Formaldehyd, Eig., Anal. *E. Bamberger* 1 950; Bild. aus *p*-Tolylhydroxylamin u. Diazomethan, Eig., Anal. *E. Bamberger, F. Tschirner* 1 958.

$C_{15}H_{21}O_2N_5$ Di-*i*-propyliden-*α*,*α'*-lutidin-*β*,*β*,-dicarbonsäuredihydrazid, Bild., Eig., Anal. *E. Mohr* 1 1117.

$C_{15}H_{25}O_3N$ *β*-Cyan-*β*-oxy-buttersäure-menthylester, Bild., Eig., Anal., Na-Salz *P. Cohn, S. Tauss* 1 783.

$C_{15}H_{32}O_4S_2$ *l*-Arabinose-amylmercaptal, Bild., Eig., Anal., opt. Verh. *C. Neuberg* 2 2253.

racem.-Arabinose-amylmercaptal, Bild., Eig., Anal., *C. Neuberg* 2 2251.

$C_{15}H_{32}O_8S_4$ Propan-Tetra-*i*-propyl-tetrasulfon-1.1.3.3, Bild., Eig., Anal., Mol.-Gew. *A. Köte* 1 1124.

Propan-Tetra-*n*-propyl-tetrasulfon-1.1.3.3, Bild., Eig., Anal. *A. Köte* 1 1124.

15 IV

$C_{15}H_{14}ON_4Br_2$ *racem.*-Glycerinaldehyd-*p*-bromphenylosazon, Bild., Eig., Anal. *A. Wohl, C. Neuberg* 3 3101.

$C_{15}H_{14}O_2N_2Cl_2$ Formhydroxamoxim-di-*p*-chlorbenzyläther, Bild., Eig., Anal., Chlorhydrat, Acetylverb. *G. Schröter, M. Peschkes* 2 1986.

$C_{15}H_{14}O_2N_2Br_2$ Formhydroxamoxim-di-*p*-brombenzyläther, Bild., Eig., Anal., Chlorhydrat, Acetylverb. *G. Schröter, M. Peschkes* 2 1988.

$C_{15}H_{15}N_3Cl_3Cr$ Trichlor-tripyridin-chrom, Addit. von Nitrilen *P. Pfeiffer* 2 2686.

$C_{15}H_{17}O_3N_3S$ Dimethyl-*m*-toluidin-azo-benzol-*p*-sulfosäure, Bild., Eig., Anal., Salze, Reduct. *S. Samelson* 3 3480.

$C_{15}H_{19}O_3N_2Br$ Amylalkoholat d. *ana*-Nitro-*β*-brom-chinolin-methylhydroxyds, Theoret. üb. d. Bild. aus d. Aethylalkoholat *H. Decker* 2 1717.

C_{16}-Gruppe.

$C_{16}H_{10}$ Pyren, Bild. aus d. Abbauprodd. d. Thebains *R. Pschorr, C. Sumuleanu* 2 1816.

$C_{16}H_{12}$ Benzal-inden, Bild., Eig. *J. Thiele* 1 852; Darst., Eig., Anal. *ders.* 3 3398.

$C_{16}H_{14}$ *α*-Benzyl-inden, Bild., Eig., Anal. *W. Marckwald* 2 1504.

Dimethyl-anthracen, Bild. aus Dimethyl-dicumyl-methan *G. Krämer, A. Spilker* 2 2266.

$C_{16}H_{18}$ Phenyl-xylyl-äthan (Xylolstyrol), Zersetz. dch. Destillat. unter Druck *G. Krämer, A. Spilker* 2 2265.

$C_{16}H_{30}$ Tetradecyl-acetylen, Tetrabromid, Cu-, Na- u. Hg-Derivv., Nitrir., Sulfurir., Carbonsäure *F. Krafft, G. Heismann* 3 3586.

16 II

$C_{16}H_{10}O_3$ Farbstoff $C_{16}H_{10}O_3$, Bild. aus Phenoxyessigsäure, bezw. Cumaranon, Eig., Anal., Constitut. *R. Störmer, F. Bartsch* 3 3179.

$C_{16}H_{10}O_{10}$ Naphtochinon-1.4-dimalonsäure-2.3. — Tetraäthylester, Bild., Eig., Anal., Einw. von Alkali *C. Liebermann* 1 576.

$C_{16}H_{11}N_3$ Amino-7-naphtophenazin. — Acetylverb. Bild., Eig. *F. Kehrmann, A. Denk* 3 3298.

Amino-9-naphtophenazin, Bild., Eig., Anal., Acetylverb. *F. Kehrmann, H. Wolff* 2 1541.

$C_{16}H_{12}O_2$ *cis*-Dibenzoyl-äthylen, Bild., Eig., Anal., Verh. gg. Hydrazin, Anilin u. Brom, Umlager. *C. Paal, H. Schulze* 3 3300.

trans-Dibenzoyl-äthylen, Bild., Eig., Anal., Reduct., Einw. von Hydrazin, Brom u. Anilin *C. Paal, H. Schulze* 3 3797.

β'-*o*-Tolyl-α,γ-diketohydrinden, Bild., Eig., Anal., Dioxim., Phenylhydrazon, β-Alkylderivv., β-Benzoylverb., Bromir., Chlorir., Nitrir. *P. Goldberg* 3 2820.

o-Xylal-phtalid, Derivv. d. —; Einw. von Untersalpetersäure, Na-Methylat *P. Goldberg* 3 2818.

$C_{16}H_{12}O_3$ Benzal-benzoylessigsäure. — Aethylester, Bild. aus Benzal-*bis*-benzoylessigsäureester *D. Vorländer* 3 3186.

Methoxy-1-phenanthren-carbonsäure-10, Bild., Eig., Anal., Salze, Ueberf. in Methoxy-1-phenanthren *R. Pschorr, O. Wolfes, W. Buckow* 1 169.

Methoxy-3-phenanthren-carbonsäure-10, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Methoxy-3-phenanthren *R. Pschorr, O. Wolfes, W. Buckow* 1 174.

Methoxy-4-phenanthren-carbonsäure-9, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Methoxy-4-phenanthren *R. Pschorr, B. Jäckel* 2 1827.

Methyl-4-*o*-oxybenzal-1-cumaranon, Bild., Eig., Anal. *R. Störmer, F. Bartsch* 3 3181.

Methyl-4-*p*-oxybenzal-1-cumaranon, Bild., Eig., Anal. *R. Störmer, F. Bartsch* 3 3181.

Methyl-5-*o*-oxybenzal-1-cumaranon, Bild., Eig., Anal. *R. Störmer, F. Bartsch* 3 3180.

Methyl-5-*p*-oxybenzal-1-cumaranon, Bild., Eig., Anal. *R. Störmer, F. Bartsch* 3 3181.

Methyl-6-*o*-oxybenzal-1-cumaranon, Bild., Eig., Anal. *R. Störmer, F. Bartsch* 3 3180.

Methyl-6-*p*-oxybenzal-1-cumaranon, Bild., Eig., Anal. *R. Störmer, F. Bartsch* 3 3180.

$C_{16}H_{12}O_4$ Benzoylbenzoë-Essig-Säureanhydrid, Constitut. *C. Graebe* 2 2027.

Dimethoxy-2.3-phenanthrenchinon, Bild., Eig., Anal. *R. Pschorr, W. Buckow* 2 1832.

Oxy-1-methoxy-3-flavon (Tectochrysin), Krystallograph. Untersuch. d. synthet. — (Fock) *J. Czajkowski, St. v. Kostanecki, J. Tambor* **2** 1990 Anm.

Oxy-3-methoxy-4-phenanthren-carbonsäure-9, Bild., Eig, Anal., Ueberf. in *i*-Methylmorphol *R. Pschorr, C. Sumuleanu* **2** 1822.

$C_{16}H_{12}O_5$ Dioxy-1.3-methoxy-4'-flavon (Apigenin-methyläther), Bild., Eig., Anal., Diacetylverb., Spalt. *E. Vongerichten* **3** 2908.

$C_{16}H_{12}O_6$ Trioxy-1.3.3'-methoxy-4'-flavon (Luteolin-methyläther-4'), Vork. ont. d. Spaltungsprodd. d. Petersilienglykoside, Constitut., Spalt., Darst., Trenn. von Apiin, Eig., Anal., Triacetyl- u. Tribenzoyl-Verb., Methylir., Ueberf. in Luteolin *E. Vongerichten* **2** 2336.

$C_{16}H_{12}N_2$ Diphenyl-3.6-pyridazin, Bild. aus d. 4.5-Dicarbonsäureester, Eig., Anal. *C. Paal, H. Schulze* **3** 3789; aus *cis*- u. *trans*-Dibenzoyläthylen, Eig., Anal. *dies.* **3** 3798.

$C_{16}H_{13}N$ Benzyl-chinolin, Bild., Eig. von 2 isom. — *L. Rügheimer* **2** 1719 Anm.

α-Benzyl-*i*-chinolin, Bild., Eig. *L. Rügheimer* **2** 1719.

β-Benzyl-*i*-chinolin, Bild., Eig. *L. Rügheimer* **2** 1719.

μ-Benzyl-*i*-chinolin, Bild., Eig. *L. Rügheimer* **2** 1719.

$C_{16}H_{13}N_3$ Benzyliden-*α*-chinolylhydrazin, Bild., Eig., Anal., Salze *W. Marckwald, E. Meyer* **2** 1886.

Di-*p*-cyanbenzyl-amin, Bild., Eig., Anal., krystallograph. Untersuch. (Tietze), Verseif. *N. Moses* **2** 2628.

$C_{16}H_{14}O$ Oxybenzyl-inden (von Marckwald), Erkenn. d. — als Oxybenzyl-benzylideninden u. d. Acetoxybenzylindens als Chlorbenzyl-benzylideninden *J. Thiele* **3** 3395.

$C_{16}H_{14}O_2$ *symm.* Dibenzoyl-äthan (Diphenacyl), Bild. aus *cis*- u. *trans*-Dibenzoyläthylen, Eig., Anal. *C. Paal, H. Schulze* **3** 3798.

Dimethoxy-2.3-phenanthren, Bild., Eig., Anal., Pikrat, Bromir. *R. Pschorr, W. Buckow* **2** 1881.

Dimethoxy-3.4-phenanthren (Dimethylmorphol), Bild. aus d. Carbonsäure-9, Eig., Anal., Pikrat, Bromir., Ueberf. in Oxy-3-phenanthren *R. Pschorr, C. Sumuleanu* **2** 1819; Darst. aus Acetylmethylmorphol, Eig., Anal. d. Dibromderivats *E. Vongerichten* **2** 1824.

$C_{16}H_{14}O_3$ Oxy-6-dimethoxy-1.5-phenanthren (*α-ps*-Thebaol), Bild., Eig., Anal., Vergl. mit Thebaol, Acetylverb., Methylir. *R. Pschorr* **1** 181.

Thebaol, Constitut., *R. Pschorr* **1** 176; *R. Pschorr, C. Sumuleanu* **2** 1815.

$C_{16}H_{14}O_4$ Phtalsäure-mono-*β*-phenyläthylester, Bild., Eig. *H. v. Soden, W. Rojahn* **2** 1723.

$C_{16}H_{14}N_4$ *symm.* Dicyan-diphenyl-äthylendiamin, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in *N,N*-Diphenyl-*μ*-imino-tetrahydroglyoxalin *W. Traube, F. v. Wedelstädt* **1** 1385.

$C_{16}H_{16}O_2$ Phenylessigsäure-β-phenyläthylester, Bild., Eig., Anal., Verseif. *H. v. Soden, W. Rojahn* 2 1722.

$C_{16}H_{16}N_4$ *p*-Tolyl-4-*p*-toluidino-5-triazol, Bild., Eig., Anal. *M. Busch, P. Bauer* 1 1073.

$C_{16}H_{18}O_2$ Acetophenon-pinakon, Bild. aus Acetophenon u. Alkohol im Sonnenlicht, Eig., Anal. *G. Ciamician, P. Silber* 3 2912.

$C_{16}H_{18}N_2$ Aethenyl-di-*p*-tolylamidin, Bild. aus Vinyliden-*p*-oxaltoluid, Eig., Anal. *H. v. Pechmann, O. Ansel* 1 618.

i-Butenyl-diphenylamidin, Bildd., Eig., Anal. *H. v. Pechmann, O. Ansel* 1 621.

$C_{16}H_{19}N_3$ Dimethylamino-Azo-*m*-toluol, Bild., Eig., Anal., Pt-Salz *S. Samelson* 3 3482.

p-Toluol-azo-dimethyl-*m*-toluidin, Bild., Eig., Anal., Salze *S. Samelson* 3 3481.

$C_{16}H_{20}O_5$ Brenzcatechino-bi-*a*-oxy-*i*-valeriansäure-anhydrid, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 2 1676.

$C_{16}H_{20}N_2$ Aethyliden-*p*-ditolyldiamin, Bildd., Eig., Anal. *H. v. Pechmann, O. Ansel* 1 619.

p-Dimethylaminobenzyl-*N*-*p*-toluidin, Bild., Eig., Anal., Chlorhydrat, Einw. von Anilin, *o*-Toluidin u. *m*-Toluylendiamin *P. Cohn, A. Fischer* 2 2590.

m-Methyl-*p*-amino-*p'*-dimethylamino-diphenylmethan, Bild., Eig., Anal. *P. Cohn, A. Fischer* 2 2590.

$C_{16}H_{21}N_3$ *m*-Methyl-*o*,*p*-diamino-*p'*-dimethylamino-diphenylmethan, Bild., Eig., Anal. *P. Cohn, A. Fischer* 2 2591.

$C_{16}H_{22}O_6$ Brenzcatechino-bi-*a*-oxy-*i*-valeriansäure, Bild., Eig., Anal. d. Diäthylesters u. Anhydrids *C. A. Bischoff* 2 1676.

Hydrochin-bi-*a*-oxy-*i*-valeriansäure, Bild., Eig., Anal., Diäthylester *C. A. Bischoff* 2 1690.

Resorcino-bi-*a*-oxy-*i*-valeriansäure, Bild., Eig., Anal., Diäthylester *C. A. Bischoff* 2 1683.

$C_{16}H_{30}O_3$ *n*-Octylsäureanhydrid, Bild., Eig., Anal. *F. Krafft, W. Rosiny* 3 3576.

$C_{16}H_{30}Br_4$ Tetradecylacetylen-tetrabromid, Bild., Eig., Anal. *F. Krafft, G. Heizmann* 3 3586.

$C_{16}H_{31}N$ Amino-tetradecylacetylen, Bild., Eig., Anal., Pt-Salz *F. Krafft, G. Heizmann* 3 3587.

$C_{16}H_{32}O_2$ Palmitinsäure, Anhydrid, Condensat. mit Benzaldehyd *F. Krafft, W. Rosiny* 3 3578.

$C_{16}H_{34}S_4$ Methyl-2-tetrathioäthyl-3.3.6.6-heptan (Dimethylacetonylaceton-dimercaptol), Bild., Eig., Oxydat. *Th. Posner* 3 2992.

16 III

$C_{16}H_9O_2N$ Phenonaphtoxazon, Nitrir. *F. Kehrmann, G. Barche* 3 3069.

$C_{16}H_8O_4N_2$ Amino-5-nitro-3-phenonaphtoxazon, Bild., Eig., Anal., Acetylverb., Reduct. *F. Kehrmann, G. Barche* 3 3069.

$C_{16}H_9O_9Br$ Brom-6-indon-7-dicarboxyglutaconsäure. — Tetra-

Äthylester, Bild., Eig., Anal. *Th. Lanser, F. Wiedermann* 2 2419.

$C_{16}H_{10}O_2N_2$ Amino-5-phenonaphtoxazon, Bild., Eig., Anal. d. Acetylverb. *F. Kehrmann, G. Barche* 3 3069.

Indigo, Bild.: aus Derivv. d. Phenylglycin-*o*-carbonsäure, bezw. Indoxylsäureanilid *D. Vorländer, H. Weissbrenner* 1 556; aus *N*-Acetyl-phenylglycin-*o*-carbonsäure u. deren Diäthylester *dies.* 1 556; aus Indigoweiss dch. Luftsauerstoff *W. Manchot, J. Herzog* 2 1748 Anm.; aus Anthranilmalonsäure u. deren Estern *D. Vorländer, C. Koettnitz* 2 2467; Gesch. d. —-Synthese *A. Baeyer, Sonderheft* LI, Entwicklungsgesch. d. —-Fabricat. *H. Brunck, Sonderheft* LXXI.

$C_{16}H_{10}O_4Br_2$ Dimethoxy-2.3-dibrom-phenanthrenchinon, Bild., Eig. *R. Pschorr, W. Buckow* 2 1832.

$C_{16}H_{10}O_6N_2$ Dinitro-β-*o*-tolyl-α,γ-diketohydrinden, Bild., Eig., Anal. *P. Goldberg* 3 2822.

$C_{16}H_{10}O_6N_4$ α-Naphtyl-pikramid (Pikryl-α-naphtylamin), Bild. aus α-Naphtylamin-Methylpikryl-nitrosamin u. Pikrylchlorid-α-Naphtylamin, Eig., Anal. *E. Bamberger, J. Müller* 1 106, 110; Bild., Eig., Anal. *E. Wedekind* 1 485.

β-Naphtyl-pikramid (Pikryl-β-naphtylamin), Bild. aus Methyl-pikryl-nitrosamin, Eig., Anal. d. beid. Modificatt. *E. Bamberger, J. Müller* 1 107.

$C_{16}H_{11}ON_3$ Amino-5-oxy-6-naphtophenazin, Bild., Eig., Anal., Acetylverb. *F. Kehrmann, G. Barche* 3 3071.

$C_{16}H_{11}O_2N$ μ-Phenyl-β-benzyliden-oxazolon, Auffass. d. Anhydrids d. α-Benzoylamino-zimmtsäure als —, Einw. von Ammoniak u. Aminen *E. Erlenmeyer jun.* 2 2036.

$C_{16}H_{11}O_2N_3$ Diamino-2.5-phenonaphtoxazon, Bild., Eig., Anal., Diacetylverb. *F. Kehrmann, G. Barche* 3 3070.

$C_{16}H_{11}O_2Cl$ β-*o*-Tolyl-chlor-α,γ-diketohydrinden, Bild., Eig., Anal. *P. Goldberg* 3 2822.

$C_{16}H_{11}O_2Br$ β-*o*-Tolyl-brom-α,γ-diketohydrinden, Bild., Eig., Anal. *P. Goldberg* 3 2822.

$C_{16}H_{11}O_3N$ Benzoyl-3-oxy-4-*i*-carbostyril, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in *i*-Carbostyril *S. Gabriel, J. Colman* 2 2633.

Phenacyl-phtalimid, Umlager. in Benzoyl-3-oxy-4-*i*-carbostyril *S. Gabriel, J. Colman* 2 2633.

$C_{16}H_{11}O_3N_3$ *p*-Nitrobenzol-azo-β-naphtol, Dynam. Untersuch. d. Bild. d. — *H. Goldschmidt, G. Keppeler* 1 902.

$C_{16}H_{11}O_4N$ Nitro-β-*o*-tolyl-α,γ-diketohydrinden, Bild., Eig., Anal. *P. Goldberg* 3 2822.

Nitro-*o*-xylalphtalid, Bild., Eig., Anal., Na-Salz, Ueberf. in *o*-Tolyl-nitro-methan *P. Goldberg* 3 2819.

$C_{16}H_{11}O_4Cl$ Chlor-2-naphtochinon-1.4-dihydroresorcin, Bild., Eig., Anal. *F. Michel* 2 2409.

$C_{16}H_{12}ON_2$ Benzol-azo-α-naphtol (α-Naphtochinon-phenylhydrazon), Condensat. mit *p, p'*-Tetramethyldiamino-benz-

hydrol u. Diphenylcarbinol, Constitut. *R. Möhlau, E. Kegel* 3 2860.

$C_{16}H_{12}ON_2$ Benzolazo-β-naphtol, Bild. bei d. Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf β-Dinaphtolmethan, Eig., Anal., Mol.-Gew., Ident. d. Dibenzolazo-β-dinaphtolmethans von Abel mit —, Darst. aus β-Naphtol *R. Möhlau, E. Strohbach* 1 805; dynam. Untersuch. üb. d. Bild. d. — *H. Goldschmidt, G. Keppeler* 1 894; Verh. gg. *p,p'*-Tetramethyldiamino-benzhydrol *R. Möhlau, E. Kegel* 3 2873.

μ-Phenyl-β-benzyliden-imidazolon, Bild., Eig., Anal., Constitut. *E. Erlenmeyer jun.* 2 2037.

$C_{16}H_{12}O_2N_2$ Amino-6-anilino-4-naphtochinon-1.2. — Acetylverb.-6, Einw. von Phenyl-*o*-phenylendiamin *F. Kehrmann, M. Silberstein* 3 3301.

Amino-7-anilino-4-naphtochinon-1.2. — Acetylverb.-7, Bild., Eig., Anal. *F. Kehrmann, H. Wolff* 2 1541.

Vinyliden-oxanilid, Bildd., Verh. *H. v. Pechmann, O. Ansel* 1 613; Bild. aus Oxyäthyliden-oxanilid, *dies.* 1 1300.

$C_{16}H_{12}O_2Br_2$ *symm.* Dibenzoyl-dibrom-äthan, Bild., Eig.; Anal. *C. Paal, H. Schulze* 3 3799.

Dimethoxy-2.3-dibrom-phenanthren, Bild., Eig., Anal., Oxydat. zum Chinon *R. Pschorr, W. Buckow* 2 1831.

Dimethoxy-3.4-dibrom-phenanthren, Bild., Eig., Anal. *R. Pschorr, C. Sumuleanu* 2 1820; vgl. auch *E. Vongerichten* 2 1824.

$C_{16}H_{12}O_4N_2$ Methyl-5-β-naphtyl-1-pyrazol-dicarbonsäure-3.4, Bild., Eig., Anal., Diäthylester, Ag-Salz, Abspalt. von CO_2 *C. Bülow, A. Schlesinger* 3 3367.

$C_{16}H_{12}O_6N_2$ *symm.* *o*-Carboxyphenyl-*o*-Carboxybenzoyl-Harnstoff. — Dimethyläther, Bild., Eig., Anal. *J. Bredt, H. Hof* 1 26.

Oxanilid-*m*-dicarbonsäure. — Dimethylester, Bild., Eig., Ueberf. in Vinylidenoxanilid-*m*-dicarbonsäuredimethylester *H. v. Pechmann, O. Ansel* 1 617.

o-Xylalphtalid-dinitrür, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Nitro-*o*-xylalphtalid *P. Goldberg* 3 2819.

$C_{16}H_{12}N_2S$ *p,p'*-Dicyan-benzylsulfid, Bild., Eig., Anal. *N. Moses* 2 2624.

$C_{16}H_{13}ON$ (γ)-Benzylamino-5-indon-7, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in *α,γ*-Diketohydrinden *S. Schlossberg* 2 2428.

$C_{16}H_{13}OJ$ Phenyl-α-naphtyl-jodiniumhydroxyd, Bild., Eig., Anal. von Salzen *C. Willgerodt, P. Schlösser* 1 700.

$C_{16}H_{13}O_2N_3$ *p*-Nitrobenzal-zimmt-aldazin, Bild., Eig., Anal. *Th. Curtius, A. Lublin* 2 2466.

$C_{16}H_{13}O_3N$ Phenyl-3-oxy-7-methoxy-8-carbostyril, Bild., Eig., Anal. *R. Pschorr, C. Sumuleanu* 2 1822.

$C_{16}H_{13}O_4N$ Methyl-*N*-äthyl-naphtindolchinon-carbonsäure, Bild., Eig., Anal. d. Aethylamids *C. Liebermann* 1 571.

$C_{16}H_{13}O_5N$ *α-o*-Methoxyphenyl-*o*-nitro-zimmtsäure, Bild., Eig., Anal., Reduct. zur Aminosäure *R. Pschorr, O. Wolfes, W. Buckow* **1** 167.

α-p-Methoxyphenyl-*o*-nitro-zimmtsäure, Bild., Eig., Anal., Salze, Reduct. zur Aminosäure *R. Pschorr, O. Wolfes, W. Buckow* **1** 172.

α-Phenyl-nitro-2-methoxy-3-zimmtsäure, Bild., Eig., Anal., Reduct. *R. Pschorr, R. Jäckel* **2** 1826.

$C_{16}H_{13}O_6N$ *α*-Phenyl-oxy-4-methoxy-3-nitro-2-zimmtsäure. — *O*-Acetylverb., Bild., Eig., Anal., Reduct. *R. Pschorr, C. Sumuleanu* **2** 1822.

$C_{16}H_{14}ON_4$ Methyl-3-phenyl-1-pyrazolon-5-azobenzol-4, Bild. aus Citradibrombrenzweinsäure u. Phenylhydrazin, Eig., Anal. *F. Fichter, J. Enzenauer, E. Uellenberg* **1** 495.

$C_{16}H_{14}O_2N_2$ Aethyliden-oxanilid, Bild., Eig., Anal., Spalt. *H. v. Pechmann, O. Ansel* **1** 617.

N,N-Diphenyl-diacipiperazin, Bild., Eig., Anal. *D. Vorländer, A. T. de Mouilpied* **2** 2468.

N-Phenyl-anilino-oxy-pyrrolon, Bild., Eig., Anal., Einw. von Phenylhydrazin, Benzoylverb. *D. Vorländer, A. T. de Mouilpied* **2** 2468.

γ-Phenyl-*β*-benzyl-hydantoïn, Bild., Eig., Anal. *A. Mouneyrat* **2** 2396.

β-o-Tolyl-*α,γ*-diketohydrinden-dioxim, Bild., Eig., Anal. *P. Goldberg* **3** 2820.

$C_{16}H_{14}O_2N_6$ Methyl-3-phenyl-1-pyrazolon-5-azobenzoldiazoniumhydroxyd-4. — Chlorid, Bild., Eig., Kuppel. mit Acetessigester *C. Bülow* **1** 197.

$C_{16}H_{14}O_3N_2$ Oxyäthyliden-oxanilid, Bild., Eig., Anal., Spalt., Ueberf. in Vinyliden-oxanilid, Methylir. *H. v. Pechmann, O. Ansel* **1** 1299.

$C_{16}H_{14}O_4N_2$ *o*-Carboxybenzal-*o*-oxymethyl-benzhydrazid, Bild., Eig., Anal. *J. Wedel* **1** 770.

$C_{16}H_{14}O_4S$ Benzylsulfid-*p,p'*-dicarbonsäure, Bild., Eig., Anal. *N. Moses* **2** 2623.

$C_{16}H_{14}O_6N_2$ *m*-Nitrobenzoyl-*o*-oxyphenylurethan, Bildd., Eig., Anal., Verseif. *J. H. Ransom* **1** 202.

$C_{16}H_{14}N_4S$ Phenyl-4-*α*-chinolyl-1-thiosemicarbazid, Bild., Eig., Anal., Hydrat, Pikrat, Constitut., Ueberf. in Naphtriazolylmercaptan *W. Marckwald, E. Meyer* **2** 1887.

$C_{16}H_{15}ON_5$ Methyl-3-phenyl-1-*p*-anilinoazo-4-pyrazolon-5, Bild., Eig., Anal., Acetylir. u. Benzoylir., Diazotir. u. Kuppel. mit Acetessigester. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal., Verseif. *C. Bülow* **1** 194.

$C_{16}H_{15}O_3N$ *α-o*-Methoxyphenyl-*o*-amino-zimmtsäure, Bild., Eig., Anal., Salze, Ueberf. in Methoxy-1-phenanthrencarbonsäure-10 *R. Pschorr, O. Wolfes, W. Buckow* **1** 168.

α-p-Methoxyphenyl-*o*-amino-zimmtsäure, Bild., Eig.,

Anal., Salze, Ueberf. in Methoxy-3-phenanthren-carbonsäure-10 *R. Pschorr, O. Wolfes, W. Buckow* 1 173.

α-Phenyl-amino-2-methoxy-3-zimmtsäure, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Methoxy-4-phenanthren-carbonsäure-9 *R. Pschorr, B. Jäckel* 2 1827.

$C_{16}H_{15}O_4N$ Dibenzylamin-*p,p'*-dicarbonsäure, Bild., Eig., Anal. d. Chlorhydrats *N. Moses* 2 2629.

Dimethoxy-3.4-nitro-2-stilben, Bild., Eig., Anal. *R. Pschorr, C. Sumuleanu* 2 1817.

α-Phenyl-oxy-4-methoxy-3-amino-2-zimmtsäure, Bild., Eig., Ueberf. in Phenyl-3-oxy-7-methoxy-8-carbostyril u. Oxy-3-methoxy-4-phenanthren-carbonsäure-9 *R. Pschorr, C. Sumuleanu* 2 1822.

$C_{16}H_{15}N_3S_2$ Verb. $C_{16}H_{15}N_3S_2$, Bild. aus *N*-Phenyl-Aethylen-*ps*-thioharnstoff u. Phenylsenföl, Eig., Anal. *E. Menne* 1 660.

$C_{16}H_{16}O_2N_2$ Glyoxim-*N*-*p*-tolyläther, Ueberf. in Vinyliden-*p*-oxaltoluid *H. v. Pechmann, O. Ansel* 1 618; Bild. aus *p*-Tolylhydroxylamin, Eig., Anal. *E. Bamberger* 1 950.

$C_{16}H_{16}O_3N_2$ *m*-Nitro-*i*-benzaldoxim-mesityläther, Bild., Eig., Anal. *E. Bamberger, A. Rising* 3 3631.

p-Nitro-*i*-benzaldoxim-mesityläther, Bild., Eig., Anal. *E. Bamberger, A. Rising* 3 3631.

d-α-Phenylureïdo-hydrozimmtsäure (Phenyl-*i*-cyanatverb. d. *d*-Phenylalanins), Bild., Eig., Anal. *E. Fischer, A. Mouneyrat* 2 2386.

racem. α-Phenylureïdo-hydrozimmtsäure, Bild., Eig., Ueberf. in γ-Phenyl-ψ-benzyl-hydantoïn *A. Mouneyrat* 2 2396.

$C_{16}H_{16}O_4S$ Trimethyl-2'.4'.5'-benzophenon-2-sulfosäure, Bild., Eig., Anal., Salze *C. Krannich* 3 3491.

Trimethyl-2'.4'.6'-benzophenon-2-sulfosäure, Bild., Eig., Anal., Salze *C. Krannich* 3 3492.

$C_{16}H_{17}ON$ *i*-Benzaldoxim-mesityläther, Bild., Eig., Anal. *E. Bamberger, A. Rising* 3 3630.

$C_{16}H_{17}N_2Br$ Bromäthenyl-*p*-ditolylamidin, Bild., Eig., Anal., Spalt. *H. v. Pechmann, O. Ansel* 1 619.

$C_{16}H_{18}ON_2$ Azoxy-1-xylol-2.4, Bildd., Eig., Anal. *E. Bamberger, F. Brady* 3 3644.

Azoxy-1-xylol-2.5, Bild., Eig. *E. Bamberger, F. Tschirner* 1 958.

Azoxy-2-xylol-1.3, Bild., Eig. *E. Bamberger* 1 114 Anm.

Azoxy-2-xylol-1.4, Bild., Eig. *E. Bamberger* 1 114.

$C_{16}H_{19}OJ_2$ Xylyl-1.3-Jod-4-xylyl-1.3-Jodiniumhydroxyd, Bild., Eig., Anal. von Salzen, Einw. von Chlor auf d. Jodid *C. Willgerodt, C. A. Howells* 1 847.

$C_{16}H_{18}O_2N_2$ Phenyl-mesityl-oxyharnstoff, Bild., Eig., Anal. *E. Bamberger, A. Rising* 3 3630.

$C_{16}H_{18}O_2N_4$ Diacetyl-*p,p'*-dioxydiphenylosazon, Bild., Eig. *H. v. Pechmann, W. Bauer* 1 645.

$C_{16}H_{19}ON_3$ *p*-Anisol-azo-dimethyl-*m*-toluidin, Bild., Eig., Anal., Salze *S. Samelson* 3 3483.

$C_{16}H_{19}OJ$ Di-xylyl-1.3-jodiniumhydroxyd-4, Bild., Eig., Anal. von Salzen *C. Willgerodt, C. A. Howells* 1 846.

$C_{16}H_{19}N_3S$ Leukomethylenblau, Darst., Eig., Anal. von *N*-Benzoyl-, -Anisyl-, -Acetyl-, -Propionyl-, -Butyryl- u. -Valeryl- — *G. Cohn* 2 1567.

$C_{16}H_{22}ON_2$ α,α'-Tetramethyl-pyrrolincarbonsäure-benzylamid, Bild., Eig., Anal. *H. Pauly, C. Roehn* 1 923.

$C_{16}H_{22}O_8S_3$ Verb. $C_{16}H_{22}O_8S_3$, Bild. aus Na-Malonsäureester, Brom u. CS_2, Eig., Anal., Constitut. *G. Wenzel* 2 2042.

$C_{16}H_{29}O_2N$ Nitro-tetradecylacetylen, Bild., Eig., Anal., Reduct. *F. Krafft, G. Heizmann* 3 3587.

$C_{16}H_{30}OCu$ Tetradecyl-acetylen-kupferhydroxyd, Bild., Eig., Anal. *F. Krafft, G. Heizmann* 3 3586.

$C_{16}H_{30}OHg$ Tetradecyl-acetylen-mercurihydroxyd. — Chlorid, Bild., Eig., Anal. *F. Krafft, G. Heizmann* 3 3586.

$C_{16}H_{30}OHg_2$ Tetradecyl-acetylen-mercurohydroxyd. — Nitrat, Bild., Eig., Anal. *F. Krafft, G. Heizmann* 3 3587.

$C_{16}H_{30}O_3S$ Tetradecylacetylen-sulfosäure, Bild., Eig., Anal. d. Ba-Salzes *F. Krafft, G. Heizmann* 3 3588.

$C_{16}H_{34}O_8S_4$ Methyl-2-tetraäthylsulfon-3.3.6.6-heptan (Dimethylacetonylaceton-tetrasulfon), Bild., Eig., Anal. *Th. Posner* 3 2992.

16 IV

$C_{16}H_{10}O_2NCl$ Oxy-2-chlor-3-naphtochinon-1.4-anilid-4, Bild. aus Chlor-3-brom-4-naphtochinon-1.2., Eig., Anal. *H. Hirsch* 2 2413.

$C_{16}H_{10}O_8N_2S_2$ Indigodisulfosäure, Bild. aus Anthranilmalonsäure u. deren Estern *D. Vorländer, C. Koettnitz* 2 2467.

$C_{16}H_{11}O_2N_2Br$ Bromvinyliden-oxanilid, Verh. *H. v. Pechmann, O. Ansel* 1 617.

$C_{16}H_{11}O_8N_4Cl$ Pikrylchlorid-α-Naphtylamin, Bild., Eig., Anal., Verh. beim Erhitzen *E. Bamberger, J. Müller* 1 109.

$C_{16}H_{12}ONCl$ Benzylamino-5-chlor-6-indon-7, Bild., Eig., Anal. *Th. Lanser, F. Wiedermann* 2 2423.

$C_{16}H_{12}ONBr$ Benzylamino-5-brom-6-indon-7, Bild., Eig., Anal. *S. Schlossberg* 2 2428.

$C_{16}H_{19}ON_3S$ Methylenblau, Constitut. d. — u. seiner Salze, Uebergang in Methylenazur, Leitfähigk. *A. Hantzsch, G. Oswald* 1 292, 316.

$C_{16}H_{19}O_3N_3S$ Methylenazur, Bild., Constitut. *A. Hantzsch, G. Oswald* 1 294.

$C_{16}H_{21}O_2NS$ Benzolsulfosäure-camphenamid, Verh. gg. Alkali von versch. Concentrat. *P. Duden* 1 478, 484; Bild., Eig., Anal., Na-Salz *P. Duden, A. E. Macintyre* 1 482.

$C_{16}H_{21}O_4N_2P$ Di-*p*-phenetidino-orthophosphorsäure, Bild., Eig., Anal. *W. Autenrieth, P. Rudolph* 2 2110

$C_{16}H_{23}O_2NS$ Benzolsulfosäure-camphylamid, Verh. gg. Alkali von versch. Concentrat. *P. Duden* 1 479, 483.
Benzolsulfosäure-dihydrocarvylamid, Bild., Eig., Anal., Verh. gg. Alkali *R. Willstätter, R. Lessing* 1 558.
Benzolsulfosäure-dihydrocuecarvylamid, Bild., Eig., Anal., Verh. gg. Alkali *R. Willstätter, R. Lessing* 1 559.

16 V

$C_{16}H_{21}O_3N_2SP$ Di-*p*-phenetidino-orthosulfophosphorsäure, Bild., Eig. *W. Autenrieth, P. Rudolph* 2 2114.

C_{17}-Gruppe.

$C_{17}H_{10}O$ Chrysoketon, Spalt. deh. Alkali, Rückbild. aus Chrysensäure u. β-Chrysensäure *C. Graebe* 1 980.

$C_{17}H_{11}N$ Naphtacridin, Beziffer., Darst. von Methyl-2'- u. Methyl-2'-amino-3'- — *F. Ullmann, E. Naef* 1 905, 912.

$C_{17}H_{11}N_3$ Phenyl-naphtotriazin, Bild., Eig., Anal. *F. Fichter, E. Schiess* 1 751.

$C_{17}H_{12}O_2$ o-β-Naphtyl-benzoësäure (Chrysensäure), Bild. aus Chrysoketon u. Chrysochinon, Eig., Constitut., Ueberf. in Chrysoketon, Esterificir. *C. Graebe* 1 680.
Phenyl-2-naphtalin-carbonsäure-1 (β-Chrysensäure), Bild. aus Chrysochinon u. Chrysoketon, Eig., Constitut., Ueberf. in Chrysoketon *C. Graebe* 1 680.

$C_{17}H_{12}O_5$ Methyl-aceto-naphtindenchinon-carbonsäure. — Aethylester, Bild., Eig., Anal., Mol.-Gew. *F. Michel* 2 2406.

$C_{17}H_{14}O_2$ β-Methyl-β-o-tolyl-α,γ-diketohydrinden, Bild., Eig., Anal. *P. Goldberg* 3 2821.
Verb. $C_{17}H_{14}O_2$ (von Leuckart), Erkenn. als Dihydrotruxon *W. Manthey* 3 3082.

$C_{17}H_{14}O_3$ Aethoxy-4'-flavon, Bild., Eig., Anal. *S. Grossmann, St. v. Kostanecki* 2 2516.
Thebenol, Constitut. *R. Pschorr, C. Sumuleanu* 2 1816.

$C_{17}H_{14}O_4$ Dimethoxy-2.3-phenanthren-carbonsäure-9, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Dimethoxy-2.3-phenanthren *R. Pschorr, W. Buckow* 2 1830.
Dimethoxy-3.4-phenanthren-carbonsäure-9 (Dimethylmorphol-carbonsäure-9), Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Dimethylmorphol *R. Pschorr, C. Sumuleanu* 2 1819.
Oxy-3'-äthoxy-3-flavon, Bild., Eig., Anal., Acetylverb. *B. Harpe, St. v. Kostanecki* 1 825.

$C_{17}H_{14}O_5$ Oxy-1-dimethoxy-3.4'-flavon, Bild., Eig., Anal., Acetylverb. *J. Czajkowski, St. v. Kostanecki, J. Tambor* 2 1993.
Oxy-3-dimethoxy-1.4'-flavon (Apigenin-dimethyläther), Bild. aus seiner Glucoseverb., Eig. *E. Vongerichten* 3 2909.
Oxy-6-dimethoxy-1.5-phenanthrencarbonsäure-10

(*a-ps*-Thebaolcarbonsäure), Bild., Eig., Anal., Acetylverb. u. Anhydrid ders., Ueberf. in *a-ps*-Thebaol *R. Pschorr* 1 180.

$C_{17}H_{14}N_2$ Benzyliden-α-naphtylhydrazin, Bild., Eig., Anal., Einw. von Diazobenzolchlorid *F. Fichter, E. Schiess* 1 751.

$C_{17}H_{16}N_2$ Benzyliden-γ-chinaldylhydrazin, Bild., Eig., Anal., Pikrat *W. Marckwald, M. Chain* 2 1899.

Benzyliden-α-lepidylhydrazin, Bild., Eig., Anal., Dichromat *W. Marckwald, M. Chain* 2 1896.

$C_{17}H_{16}O$ Verb. $C_{17}H_{16}O$ (von Oechsner de Coninck u. Devrien), Erkenn. als Benzpinakon *G. Clamician, P. Silber* 3 2911.

$C_{17}H_{16}O_2$ Diphenyl-tetrahydropyron. — Oxim, Bild., Eig., Anal. d. Doppelverbb. mit Aethylenglykol u. Glycerin, Doppelverb. d. Benzoylderivv. d. Oxims mit Essigsäure *P. Petrenko-Kritschenko* 1 746.

$C_{17}H_{16}O_3$ *o*-Aethoxybenzoyl-ω-acetophenon, Bildd., Eig., Anal., Ueberf. in Flavon *St. v. Kostanecki, J. Tambor* 1 882.

Aethoxy-2-flavanon. — Oxim, Bild., Eig., Anal. *St. v. Kostanecki* 2 1484.

Trimethoxy-1.5.6-phenanthren, Bild., Eig., Anal., Pikrat, Bromir. *R. Pschorr* 1 182.

$C_{17}H_{18}N_4$ Methylen-di-*p*-methylbenzimidazol, Bild., Eig., Anal. d. Hydrats, Salze *J. Meyer, M. Rohmer* 1 258.

$C_{17}H_{18}N_4$ Methyl-3-*o*-tolyl-4-*o*-toluidino-5-triazol, Bild., Eig., Anal. *M. Busch, P. Bauer* 1 1071.

$C_{17}H_{19}N$ *N*-*m*-Tolyläthyl-dihydro-*i*-indol, Bild., Eig., Anal. d. Pt-Salzes *F. Sommer* 1 1080.

$C_{17}H_{20}N_6$ Dibenzolazo-trimethylenäthylendiamin, Bild., Eig., Anal. *W. Esch, W. Marckwald* 1 761.

$C_{17}H_{20}S_2$ Diphenyl-dithioäthyl-methan (Benzophenon-äthylmercaptol), Bild., Eig., Oxydat. zum Disulfon *Th. Posner* 3 3163.

$C_{17}H_{21}N$ Benzyliden-camphenamin, Bild., Eig., Anal. *P. Duden, A. E. Macintyre* 1 482.

$C_{17}H_{21}N_3$ *p, p'*-Tetramethyldiamino-benzophenon-imin (Auramin), Constitut. d. — u. seiner Salze, Leitfähigk. d. Chlorhydrats u. d. Base *A. Hantzsch, G. Osswald* 1 283, 297; Constitut., Darst. von Dialkyl- —, Ueberf. d. Cyanids in d. Rhodanid *A. Stock* 1 318.

$C_{17}H_{24}O_6$ Orcino-bi-oxy-*i*-valeriansäure, Bild., Eig., Anal., Diäthylester *C. A. Bischoff* 2 1686.

$C_{17}H_{27}N_3$ Verb. $C_{17}H_{27}N_3$, Bild. aus β-Camphennitrilsäureamid, Eig., Anal. *F. Tiemann, H. Tigges* 3 2963.

$C_{17}H_{30}O_2$ Tetradecylacetylen-carbonsäure (Tetradecyl-propiolsäure), Bild., Eig., Anal., Salze, Amid, Benzoylverb. dess., Chlorid u. Ueberf. dess. in Benzoyl-tetradecyl-acetylen *F. Krafft, G. Heiemann* 3 3588.

17 III

$C_{17}H_{11}O_2N$ α-Cyan-o-xylalphtalid, Bild., Eig., Anal. *P. Goldberg* 3 2823.

$C_{17}H_{13}O_4N_3$ Dinitro-4.6-naphtylamino-3-toluol, Bild., Eig., Anal. *F. Reverdin, P. Crépieux* 2 2503.

$C_{17}H_{14}O_2N_2$ Methyl-3-phenyl-1-p-oxybenzyliden-4-pyrazolon-5, Bild., Eig., Anal., Acetylverb. *J. Tambor* 1 866.

Methylvinyliden-oxanilid, Bild., Eig., Anal., Spalt. *H. v. Pechmann, O. Ansel* 1 620; Bild. aus Oxypropylidenoxanilid, Eig. *dies.* 1 1301.

$C_{17}H_{14}O_3Br_2$ Trimethoxy-1.5.6-dibrom-phenanthren, Bild., Eig., Anal. *R. Pschorr* 1 183.

$C_{17}H_{15}O_2N$ α-(od. β)-Benzylcyanido-hydrozimmtsäure. — Aethylester, Bild., Eig., Anal., Constitut., Ueberf. in β,γ-Diphenyl-glutarsäureimid *E. Erlenmeyer jun.* 2 2006.

Cinnamyl-benzylcyanid (von Walther u. Schickler), Erkenn. als α,β-Diphenylglutarsäureimid *E. Erlenmeyer jun.* 2 2009.

α,β-Diphenyl-glutarsäureimid, Bild. aus α- (od. β)-Benzylcyanido-hydrozimmtsäureester, Eig., Anal. d. Ag-Salzes, Ident. von Walther u. Schickler's »Cinnamylbenzylcyanid« mit — *E. Erlenmeyer jun.* 2 2009.

$C_{17}H_{15}O_3N$ Phenyl-2-dimethoxy-5.6-carbostyril, Bild., Eig., Anal. *R. Pschorr, W. Buckow* 2 1830.

Phenyl-3-dimethoxy-7.8-carbostyril, Bild., Eig., Anal. *R. Pschorr, C. Sumuleanu* 2 1818.

$C_{17}H_{15}O_4N$ o-Anisyl-3-oxy-7-methoxy-8-carbostyril, Bild., Eig., Anal. *R. Pschorr* 1 179.

$C_{17}H_{15}O_6N$ α-Phenyl-nitro-2-dimethoxy-3.4-zimmtsäure, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Dimethoxy-3.4-nitro-2-stilben, Reduct. *R. Pschorr, C. Sumuleanu* 2 1816.

α-Phenyl-nitro-2-dimethoxy-4.5-zimmtsäure, Bild., Eig., Anal., Reduct. *R. Pschorr, W. Buckow* 2 1829.

$C_{17}H_{15}O_6N_3$ β-Naphtylamin-methylpikramid, Bild., Eig., Anal. *E. Bamberger, J. Müller* 1 109.

$C_{17}H_{15}O_7N$ α-o-Methoxyphenyl-v-o-nitrovanillyl-acrylsäure. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal., Reduct. zur α-o-Methoxyphenyl-v-o-amino-vanillyl-acrylsäure *R. Pschorr* 1 178.

$C_{17}H_{16}O_3N_2$ Methoxyäthyliden-oxanilid, Bild., Eig., Anal., Spalt. *H. v. Pechmann, O. Ansel* 1 1300.

Oxypropyliden-oxanilid, Bild., Eig., Anal., Spalt., Ueberf. in Methylvinyliden-oxanilid *H. v. Pechmann, O. Ansel* 1 1301.

$C_{17}H_{16}O_6N_4$ Methylglyoxal-salicylsäureosazon, Bild., Eig. *H. v. Pechmann, W. Bauer* 1 645.

$C_{17}H_{16}N_4S$ Phenyl-4-γ-chinaldyl-1-thiosemicarbazid, Bild., Eig., Anal. *W. Marckwald, M. Chain* 2 1899.

Phenyl-4-α-lepidyl-1-thiosemicarbazid, Bild., Eig.,

Anal., Ueberf. in Methylnaphtriazolyl-mercaptan *W. Marckwald, M. Chain* 2 1896.

$C_{17}H_{17}O_4N$ α-Phenyl-amino-2-dimethoxy-?.4-zimmtsäure, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Phenyl-3-dimethoxy-7.8-carbostyril u. Dimethylmorphol-carbonsäure-9 *R. Pschorr, C. Sumuleanu* 2 1818.

α-Phenyl-amino-2-dimethoxy-4.5-zimmtsäure, Bild., Eig., Ueberf. in Phenyl-2-dimethoxy-5.6-carbostyril u. Dimethoxy-2.3-phenanthren-carbonsäure-9 *R. Pschorr, W. Buckow* 2 1830.

$C_{17}H_{17}O_5N$ α-*o*-Methoxyphenyl-*p*-*o*-aminovanillyl-acrylsäure, Bild., Eig., Ueberf. in o-Anisyl-3-oxy-7-methoxy-8-carbostyril u. α-*ps*-Thebaolcarbonsäure *R. Pschorr* 1 179.

$C_{17}H_{18}ON_4$ Methylen-di-μ-methylbenzimidazol-hydrat, Bild., Eig., Anal., Salze *J. Meyer, M. Rohmer* 1 258.

$C_{17}H_{19}ON$ *N*-γ-Phenoxypropyl-dihydro-*i*-indol, Bild., Eig., Anal., Einw. von HBr *K. Fränkel* 3 2816.

$C_{17}H_{19}ON_3$ Benzyliden-α-phenylhydrazinobuttersäureamid, Bild., Eig., Anal. *A. Eibner, Fr. A. Senf* 3 3550.

$C_{17}H_{19}O_2N$ *i*-Anisaldoxim-mesityläther, Bild., Eig., Anal. *E. Bamberger, A. Rising* 3 3631.

$C_{17}H_{19}O_3N$ Morphin, Stickstofffreie Spaltungsprodd. d. —. VI. Mitthell. Constitut. d. Morphenols, Morphols u. —, Darst. von Morphenol aus — *E. Vongerichten* 1 352; Constitut., Bild. von Morphenol aus — *R. Pschorr, C. Sumuleanu* 2 1814.

α-Phenoxypropionsäure-*p*-phenetidid, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 1 926.

$C_{17}H_{19}O_4N$ Brenzcatechino-*mono*-α-oxypropionsäure-phenetidid, Bild., Eig., Anal. *C. A Bischoff* 2 1674.

Guajacoxy-acet-*p*-phenetidid, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 1 1395.

$C_{17}H_{20}ON_2$ *p, p'*-Tetramethyldiamino-benzophenon (Michlersches Keton), Constitut. d. Salze *A. Hantzsch, G. Osswald* 1 283.

$C_{17}H_{20}O_3N_4$ *racem.*-Arabinose-phenylosazon, Bild., Eig., Anal. *C. Neuberg* 2 2250.

inact.-Xylose-phenylosazon, Bild. aus *d,l*-Xylose, Eig. *E. Fischer, O. Ruff* 2 2145.

$C_{17}H_{20}O_4N_2$ *l*-Arabinose-diphenylhydrazon, Bild., Eig., Anal., opt. Verh. *C. Neuberg* 2 2253.

racem.-Arabinose-diphenylhydrazon, Bild., Eig., Anal. *C. Neuberg* 2 2248.

$C_{17}H_{20}O_4S_2$ Diphenyl-diäthylsulfon-methan (Benzophenon-diäthylsulfon), Bild., Eig., Anal. *Th. Posner* 3 3168.

$C_{17}H_{20}O_8N_2$ Oxy-antipyrin-glucuronsäure, Bild., Eig., Anal. d. Ba-Salzes *D. Lawrow* 2 2345.

$C_{17}H_{21}ON_3$ *p*-Phenetol-azo-dimethyl-*m*-toluidin, Bild., Eig., Anal., Pt-Salz *S. Samelson* 3 3482.

$C_{17}H_{22}ON_2$ *p,p'*-Tetramethyldiamino-benzhydrol (Michler'sches Hydrol), Farbe, Constitut. d. Salze *A. Hantzsch, G. Osswald* 1 283; Einw. auf Rosindulin u. *i*-Rosindulin; Bild. von Leukauraminen aus — u. aromat. Aminen *R. Möhlau, W. Schaposchnikoff* 1 799; Condensat. mit Benzolazo-*α*-naphtol, Diphenyldisazo-*α* naphtol, Dianisyldisazo-*α*-naphtol u. *p*-Oxyazobenzol, Verh. von Benzolazoanisol u. Benzolazo-*β*-naphtol gg. — *R. Möhlau, E. Kegel* 3 2860.

$C_{17}H_{22}O_2N_2$ Chino-*p*:*α*-*α*-methyl-chinolin-diäthylhydroxyd. — Jodid, Bild., Eig., Anal. *C. Willgerodt, S. Jablonski* 3 2928.

O-Methylen-xylyl-2.5-hydroxylamin-1, Bild. aus Xylyl-2.5-hydroxylamin u. Formaldehyd, Eig., Anal. *E. Bamberger* 1 953; Bild. aus Xylyl-2.5-hydroxylamin-1 u. Diazomethan, Eig., Anal. *E. Bamberger, F. Tschirner* 1 958.

$C_{17}H_{22}O_2Br_2$ Verb. $C_{17}H_{22}O_2Br_2$ (von Louckart), Erkenn. als Bromtruxon *W. Manthey* 3 3081.

17 IV

$C_{17}H_{13}ON_2Br$ Methyl-3-benzyliden-4-*p*-bromphenyl-1-pyrazolon-5, Bild., Eig., Anal. *A. Michaelis, G. Schwabe* 2 2608.

$C_{17}H_{14}O_4N_3Cl$ Verb. $C_{17}H_{14}O_4N_3Cl$, Bild. aus Chlor-3-dinitro-4.6-toluol u. *α*-Naphtylamin, Eig., Anal., Ueberf. in Dinitro-4.6-naphtylamino-3-toluol *F. Reverdin, P. Crépieux* 2 2507.

$C_{17}H_{18}O_3N_2S$ *p,p'*-Tetramethyldiamino-benzophenonsulfon (Sulfon d. Michler'schen Ketons), Bild., Eig., Anal. *F. Sachs* 1 965.

$C_{17}H_{18}O_3N_4Br_2$ *racem.*-Arabinose-*p*-bromphenylosazon, Bild., Eig., Anal. *C. Neuberg* 2 2252.

$C_{17}H_{20}O_2N_2S$ *p,p'*-Tetramethyl-diaminodiphenylmethan-sulfon, Condensat. mit Nitroso-dimethylanilin *F. Sachs* 1 965.

$C_{17}H_{22}O_4N_2S_2$ Di-*p*-toluolsulfosäure-propylendiamid, Bild., Eig., Anal. — Na-Salz, Bild., Eig., Anal., Einw. von Aethylenbromid *W. Esch, W. Marckwald* 1 762.

C_{18}-Gruppe.

$C_{18}H_{12}$ Chrysen, Verh. d. Dämpfe gg. Tesla-Ströme *H. Kauffmann* 2 1729.

Naphtanthracen, Constitut. *S. Gabriel, J. Colman* 1 447.

Truxen, Aufstell. d. Formel $C_{18}H_{12}$ für — *W. Manthey* 3 3085.

$C_{18}H_{14}$ Cinnamyliden-inden, Bild., Eig., Anal. *J. Thiele* 3 3399.

Diphenyl-fulven, Bild., Eig., Anal. *J. Thiele* 1 672.

$C_{18}H_{20}$ Tetramethyl-1.3.5.7-dihydroanthracen (?), Bild. bei d. Oxydat. d. Mesitylens, Eig. *M. Weiler* 1 470.

$C_{18}H_{22}$ Pentamethyl-2.4.6.3'.5'-diphenylmethan, Bild. bei d. Oxydat. d. Mesitylens *M. Weiler* 1 469.

Pentamethyl-3.5.2'.4'.6'-diphenylmethan, Bild. bei d. Einw. von Natrium auf Brommesitylen u. Mesitylbromid, Eig., Anal., Bromir., Oxydat., Bild. aus Pentamethyl-3.5.2'.4'.6'-benzhydrol *M. Weiler* 1 385, 340.

Tetramethyl-3.3'.5.5'-dibenzyl, Bild. bei d. Einw. von Natrium auf Brommesitylen u. Mesitylbromid, Eig., Anal., Oxydat., Bild. aus Tetramethyl-3.5.3'.5'-benzoin *M. Weiler* 1 385, 340.

$C_{18}H_{28}$ Harzöl, Anal., Mol.-Gew., Destillat. unter Druck *G. Krämer, A. Spilker* 2 2207.

18 II

$C_{18}H_8O_2$ Tribenzoylenbenzol, Aufstell. d. Formel $C_{18}H_8O_2$ für — *W. Manthey* 3 3085.

$C_{18}H_{10}O_2$ Chrysenchinon, Spalt. dch. Alkali *C. Graebe* 1 680.

Naphtanthrachinon, Bild. von β-Naphtoësäure aus —, Constitut. *S. Gabriel, J. Colman* 1 449.

$C_{18}H_{10}O_3$ Anhydrobisdiketohydrinden, Bild. aus α,γ-Diketohydrindennitrosit, Eig., Anal. *J. Schmidt* 1 546; Ueberf. in Tribenzoylenbenzol *J. Landau* 2 2441.

Verb. $C_{18}H_{10}O_3$, Bild. aus α,γ-Diketohydrinden-β-carbonsäureäthylester, Eig., Anal. *C. Liebermann, L. Flatow* 2 2439.

$C_{18}H_{10}O_4$ Dioxy-1.2-naphtacenchinon (*i*-Aethindiphtalid), Constitut. *S. Gabriel, J. Colman* 1 446; Bild. aus Trisdiketohydrinden *C. Liebermann, L. Flatow* 2 2436.

$C_{18}H_{10}O_{11}$ Benzophenon-pentacarbonsäure-3.5.2'.4'.6', Bild., Eig., Anal. d. Pentamethylesters *M. Weiler* 1 343.

$C_{18}H_{12}O_2$ Diphenyl-2.6-benzochinon-1.4, Bild., Eig. *H. B. Hill, C. A. Soch* 1 1241.

$C_{18}H_{12}O_3$ α-Naphtoyl-*o*-benzoësäure, Darst., Eig., Constitut., Spalt. *S. Gabriel, J. Colman* 1 448; Constitut. *dies.* 1 719.

$C_{18}H_{12}O_4$ Diphenyl-tetrendicarbonsäure (Triphenyl-trimesinsäure), Mol.-Gew. d. — u. ihrer Ester, elektr. Leitfähigk., Constitut. *W. Manthey* 3 3083.

$C_{18}H_{12}O_6$ Dibenzoyl-fumarsäure (*trans*-Dibenzoyläthylen-dicarbonsäure), Eig., Anal. d. K- u. Ag-Salzes, Ueberf. in Dibenzoyläpfelsäure. — Diäthylester, Bild., Eig., Anal., Einw. von Hydrazin, Reduct., Verseif. *C. Paal, H. Schulze* 3 3784, 3792.

Dibenzoyl-fumarsäure (von Paal u. Härtel). — Diäthylester, Erkenn. als Dibenzoylmaleïnsäureester *C. Paal, H. Schulze* 3 3784.

Dibenzoyl-maleïnsäure (*cis*-Dibenzoyläthylen-dicarbonsäure; Dibenzoylfumarsäure von Paal u. Härtel), Eig., Anal. d. K- u. Ag-Salzes, Constitut. — Diäthylester, Bild., Eig., Einw. von Hydrazin, Reduct., Verseif., Umlager. *C. Paal, H. Schulze* 3 3784, 3790.

$C_{18}H_{12}N_2$ Chino-*a:p*-α-phenyl-chinolin, Bild., Eig., Anal., Pt-Salz, Nitrir., Sulfonir. *C. Willgerodt, E. v. Neander* **3** 2933.

Chino-*p:a*-α-phenyl-chinolin, Bild., Eig., Anal., Pt-Salz, Jodmethylat, Nitrir., Sulfonir. *C. Willgerodt, S. Jablonski* **3** 2924.

$C_{18}H_{12}N_4$ α-Azochinolin, Bild., Eig., Anal., Salze, Reduct. *W. Marckwald, E. Meyer* **2** 1894.

$C_{18}H_{13}N$ Methyl-2'-naphtacridin-1.2, Bildd., Eig., Anal., Salze, Sulfonir. *F. Ullmann, E. Naef* **1** 910.

$C_{18}H_{13}N_3$ *o*-Amino-chino-*a:p*-α-phenyl-chinolin, Bild., Eig., Anal. d. Pt-Salzes *C. Willgerodt, E. v. Neander* **3** 2934.

o-Amino-chino-*p:a*-α-phenyl-chinolin, Bild., Eig., Anal. d. Pt-Salzes, Diazotir. *C. Willgerodt, S. Jablonski* **3** 2925.

$C_{18}H_{14}O_2$ Diphenyl-2.6-hydrochinon-1.4, Bild., Eig. *H. B. Hill, C. A. Soch* **1** 1241.

$C_{18}H_{14}O_5$ Aethoxy-2-methylendioxy-3'.4'-flavon, Bild., Eig., Anal., Spalt. dch. Na-Aethylat, Ueberf. in Trioxy-2.3'.4'-flavon *St. v. Kostanecki, Th. Schmidt* **1** 329.

$C_{18}H_{14}O_6$ *symm.*-Dibenzoyl-bernsteinsäure. — Diäthylester, Ueberf. in Dibenzoylmaleïnsäureester (Correct. zu B. 30, 1991), Bild. aus *cis*- u. *trans*-Dibenzoyläthylendicarbonsäureester *C. Paal, H. Schulze* **3** 3784.

Dimethoxy-1.3-methylendioxy-3'4'-flavon, Bild., Eig., Anal., Verh. gg. HJ *St. v. Kostanecki, A. Różycki, J. Tambor* **3** 3414.

$C_{18}H_{14}O_7$ Dibenzoyl-äpfelsäure, Bild., Eig., Anal., Ag-Salz *C. Paal, H. Schulze* **3** 3794; Ueberf. in *cis*- u. *trans*-Dibenzoyläthylen *dies.* **3** 3795.

$C_{18}H_{14}N_2$ Methyl-2'-amino-3'-naphtacridin-1.2, Bild., Eig., Anal., Salze, Acetylverb. *F. Ullmann, E. Naef* **1** 917; Alkylir. d. — u. seiner Acetylverb. *dies.* **2** 2472.

$C_{18}H_{14}N_4$ α-Hydrazochinolin, Bild., Eig., Anal., Salze, Ueberf. in α-Aminochinolin u. α-Azochinolin *W. Marckwald, E. Meyer* **2** 1894.

$C_{18}H_{15}N$ Methyl-2'-dihydro-9.10-naphtacridin-1.2, Bildd., Eig., Anal. *F. Ullmann, E. Naef* **1** 909.

Triphenylamin, Verh. gg. Bromcyan *J. v. Braun* **2** 1450.

$C_{18}H_{16}O_2$ β-Aethyl-β-*o*-tolyl-α,γ-diketohydrinden, Bild., Eig., Anal. *P. Goldberg* **3** 2821.

Dihydrotruxon, Bild., Eig., Anal., Oxydat. zu Truxon, Mol.-Gew. *W. Manthey* **3** 3082.

Tetramethyl-1.3.5.7-anthrachinon(?), Bild. bei d. Oxydat. d. Pentamethyl-3.5.2'.4'.6'-diphenylmethans, Eig. *M. Weiler* **1** 343.

$C_{18}H_{16}O_5$ Aethoxy-2-methylendioxy-3'.4'-flavanon, Bild., Eig., Anal., Bromir., Ueberf. in Aethoxy-2-methylendioxy-3'.4'-flavon *St. v. Kostanecki, Th. Schmidt* **1** 328.

	Trimethoxy-1.3.4'-flavon, Bild., Eig., Anal., Verseif. *J. Czajkowski, St. v. Kostanecki, J. Tambor* **2** 1991.
$C_{18}H_{16}O_6$	Di-*p*-carboxybenzyl-essigsäure, Bild., Eig., Anal., Ag-Salz *N. Moses* **2** 2626.
	Luteolin-trimethyläther, Bild. aus d. Methyläther-4', Eig., Acetylverb. *E. Pongerichten* **2** 2840.
$C_{18}H_{12}N_2$	Methyl-2'-amino-3'-dihydro-9.10-naphtacridin-1.2, Bildd., Eig., Anal., Ueberf. in Methyl-2'-amino-3'-naphtacridin-1.2 *F. Ullmann, E. Naef* **1** 917.
$C_{18}H_{18}O_4$	Methoxy-4'-äthoxy-2-flavanon. — Oxim, Bild., Eig., Anal., Acetylverb. *St. v. Kostanecki* **2** 1484.
$C_{18}H_{18}O_5$	Trimethoxy-2.4.6-*ω*-benzoylacetophenon, Verh. gg. Brom (Berichtig. zu Ber. **32**, 2448) *J. Czajkowski, St. v. Kostanecki, J. Tambor* **2** 1990 Anm.
$C_{18}H_{18}N_8$	Bismarckbraun (Vesuvin), Zusammensetz. verach. — *E. Täuber, F. Walder* **3** 2897.
	Phenylen-*m*-disazo-*m*-phenylendiamin, Bestimm. im Bismarckbraun *E. Täuber, F. Walder* **3** 2898.
$C_{18}H_{18}Br_4$	Pentamethyl-3.5.2'.4'.6'-tetrabrom-diphenylmethan, Bild., Eig., Anal. *M. Weiler* **1** 342.
$C_{18}H_{19}N_3$	Diäthylamino-4-phenyl-*p*-cyan-azomethin-phenyl, Verh. gg. HCl u. Hydroxylamin *F. Sachs* **1** 963.
$C_{18}H_{20}O$	Pentamethyl-3.5.2'.4'.6'-benzophenon (Mesitoyl-mesitylen), Bild. bei d. Oxydat. d. Pentamethyl-3.5.2'.4'.6'-diphenylmethans, Eig., Anal. *M. Weiler* **1** 344.
$C_{18}H_{20}O_2$	Tetramethyl-3.5.3'.5'-benzoïn, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Tetramethyl-3.5.3'.5'-dibenzyl *M. Weiler* **1** 341.
$C_{18}H_{20}S_2$	Anhydro-benzoïnäthylmercaptol, Bild., Eig., Anal., Constitut. *Th. Posner* **3** 2989.
$C_{18}H_{22}O$	Pentamethyl-3.5.2'.4'.6'-benzhydrol, Bild., Eig., Anal., Oxydat. zu Pentamethyl-3.5.2'.4'.6'-benzophenon, Acetat, Reduct. zu Pentamethyl-3.5.2'.4'.6'-diphenylmethan *M. Weiler* **1** 341.
$C_{18}H_{23}N_3$	*sec.* Äthyliden-*p*-toluidin, Bild. von 2 stereoisom. —, Eig., Anal., Mol.-Gew., Salze, Diacetyl-, Dinitroso-, Monobenzoyl-Prod. u. Nitrosoderivat d. Letzt., Umwandl. d. niedrigschm. in d. hochschm. — *A. Eibner, F. Pelizer* **3** 3461.
	Azo-*ps*-cumol, Bild. aus *ps*-Cumoldiazoniumsalzen, Eig., Anal. *A. Hantzsch, J. W. Blagden* **2** 2555.
	Azomesitylen, Bild. aus Mesitylhydroxylamin *E. Bamberger, A. Rising* **3** 3628.
$C_{18}H_{22}N_4$	Diphenylosazon d. Acetyl-*i*-butyryls, Bild., Eig., Anal. *H. Pauly, H. Lieck* **1** 503.
	Tetramethyldiaminodiphenyl-amino-methan-carbonsäurenitril (Auramin-Leukocyanid), Ueberf. in Auramin-Rhodanid *A. Stock* **1** 320.
$C_{18}H_{24}N_2$	*p*-Diäthylaminobenzyl-*N*-*p*-toluidin, Bild., Eig., Anal. *P. Cohn, A. Fischer* **2** 2591.

$C_{18}H_{33}N$ Elaidinsäurenitril, Bild., Eig., Anal., Reduct. *F. Krafft, F. Tritschler* 3 3582.

$C_{18}H_{34}O_2$ Elaidinsäure, Einw. d. Caro'schen Reag. *A. Albitzky* 3 2910; Einw. von Wasser auf d. Heptylaminsalz *F. Krafft, R. Funcke* 3 3210; Bild., Eig., Anal. d. Chloride u. Nitrils *F. Krafft, F. Tritschler* 3 3582.

Oelsäure, Oxydat. dch. d. Caro'sche Reag. *A. Albitzky* 3 2910; Einw. von Wasser auf d. Heptylaminsalz *F. Krafft, R. Funcke* 3 3210; Bild., Eig. d. Chlorids u. Amids *F. Krafft, F. Tritschler* 3 3584.

$C_{18}H_{34}O_3$ *n*-Nonylsäure-anhydrid, Bild., Eig., Anal. *F. Krafft, W. Rosiny* 3 3577.

$C_{18}H_{36}O_4$ Dioxystearinsäure (vom Schmp. 99.5°), Bild. bei d. Einw. d. Caro'schen Reag. auf Oelsäure *A. Albitzky* 3 2910.

Dioxystearinsäure (vom Schmp. 136.5°), Bild. bei d. Einw. d. Caro'schen Reag. auf Elaidinsäure *A. Albitzky* 3 2910.

$C_{18}H_{37}N$ Elaidinamin, Bild., Eig., Anal. von Salzen, Benzoylderiv. u. Dibromid dess., Einw. von CS_2 u. Phenylsenföl *F. Krafft, F. Tritschler* 3 3583.

18 III

$C_{18}H_{10}O_4N_2$ Carbindigo, Bild., Eig., Anal., Constitut., Reduct., Oxydat. *S. Gabriel, J. Colman* 1 996.

$C_{18}H_{10}N_2S_2$ Chinanthren, Bild. aus Chinolin u. Schwefel, Eig., Anal. *A. Edinger* 3 3769.

$C_{18}H_{11}O_2N_3$ *o*-Nitro-chino-*a*:*p*-*a*-phenyl-chinolin, Bild., Eig., Anal., Reduct. *C. Willgerodt, E. v. Neander* 3 2933.

o-Nitro-chino-*p*:*a*-*a*-phenyl-chinolin, Bild., Eig., Anal., Reduct. *C. Willgerodt, S. Jablonski* 3 2924.

$C_{18}H_{11}O_6N$ *p*-Nitrobenzoyl-indenoxalsäure. — Aethylester, Bild., Eig., Anal. *J. Thiele* 3 3400.

$C_{18}H_{12}ON_2$ Aposafranon, Darst., Einw. von PCl_5. — Oxim, Bild., Eig., Anal., Au-Salz *O. Fischer, E. Hepp* 2 1487.

o-Oxy-chino-*p*:*a*-*a*-phenyl-chinolin, Bild., Eig., Anal. *C. Willgerodt, S. Jablonski* 3 2925.

$C_{18}H_{12}O_2N_2$ Dioxy-2.6-aposafranon, Bild. aus Anilino-2-phenyl-phenosafranin *O. Fischer, E. Hepp* 2 1499.

$C_{18}H_{12}O_4N_2$ Diphenyl-3.6-pyridazin-4.5-dicarbonsäure, Bild. d. Diäthylesters aus *cis*- u. *trans*-Dibenzoyläthylendicarbonsäureester, Eig., Anal., Salze, Ueberf. in Diphenyl-3.6-pyridazin *C. Paal, H. Schulze* 3 3788.

Leuko-carbindigo, Bild., Eig., Anal. *S. Gabriel, J. Colman* 1 997.

$C_{18}H_{12}O_6N_2$ Vinylidenoxanilid-*m*-dicarbonsäure. — Dimethylester, Bild., Eig., Anal. *H. v. Pechmann, O. Ansel* 1 618.

$C_{18}H_{12}ON_2$ Aposafranon-oxim, Bild., Eig., Anal., Constitut., Au-Salz *O. Fischer, E. Hepp* 2 1489.

i-Safraninon (Anhydrid d. Amino-8-oxy-6- od. Amino-6-oxy-8-Phenylphenazoniumhydroxyde), Bild., Eig., Anal., Salze *F. Kehrmann, O. Kramer* 3 3075.

$C_{18}H_{13}O_2N$ Diphenyl-2.6-nitro-4-phenol, Bild. aus Nitromalonaldehyd u. Dibenzylketon, Eig., Anal., Reduct. *H. B. Hill, C. A. Soch* 1 1241.

$C_{18}H_{13}O_6N_5$ *N*-Phenyl-*N'*-pikryl-*o*-phenylendiamin, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Dinitro-1.3-*N*-phenyl-dihydrophenazin, *i*-Phenosafranin u. Leuko-*i*-phenosafranin *F. Kehrmann, O. Kramer* 3 3074.

$C_{18}H_{14}ON_2$ *N*-Aethyl-*i*-rosindon, — Oxim, Bild., Eig., Anal. d. Chlorhydrats *O. Fischer, E. Hepp* 2 1490.

$C_{18}H_{12}O_2N_2$ *p,p'*-Dimethyl-indigo, Bild. aus Methyl-3-acetamino-6-*o*-chloracetophenon, Eig., Anal. *F. Kunckell* 2 2648.

$C_{18}H_{14}O_3N_2$ Methyl-3-phenyl-1-methylen-*m,p*-dioxybenzal-4-pyrazolon-5, Bild., Eig., Anal. *J. Tambor* 1 869.

$C_{18}H_{15}ON$ Diphenyl-2.6-amino-4-phenol, Eig. *H. B. Hill., C. A. Soch* 1 1241.

$C_{18}H_{15}ON_3$ Amino-3-*N*-phenyl-phenazoniumhydroxyd. — Bromid (Aposafranin-bromhydrat), Bild., Eig., Anal. *O. Fischer, E. Hepp* 2 1488. — Chlorid (Aposafranin-chlorhydrat), Bild. aus Anilino-2-aposafranin *O. Fischer, E. Hepp* 2 1500; Bild. aus Leuko-*i*-phenosafranin *F. Kehrmann, O. Kramer* 3 3078.

N-Aethyl-*i*-rosindonoxim, Bild., Eig., Anal. d. Chlorhydrats *O. Fischer, E. Hepp* 2 1490.

$C_{18}H_{15}O_2N_3$ Amino-8 (od. -6)-oxy-6 (od. -8)-phenylphenazoniumhydroxyd, Bild., Eig., Anal. von Salzen, Anhydrid (*i*-Safraninon) *F. Kehrmann, O. Kramer* 3 3076.

$C_{18}H_{16}ON_4$ Diamino-3.6-phenylphenazoniumhydroxyd, Constitut. d. — u. seiner Salze, elektr. Leitfähigk. *A. Hantzsch, G. Ostwald* 1 293, 315; Constitut. d. — u. seiner Salze (Entgegn. an Jaubert) *F. Kehrmann, H. Wolff* 2 1543. — Chlorid (Phenosafranin), Bildungsreactt. d. —, Darst. von Homologen *D. Hardin* 1 1212; Bild. aus Leuko-*i*-phenosafranin *F. Kehrmann, O. Kramer* 3 3078.

Diamino-6.8-phenylphenazoniumhydroxyd. — Chlorid (*i*-Phenosafranin), Bild., Eig., Anal. d. Acetyl- u. Diacetyl-Verb., Pt-Salze ders. *F. Kehrmann, O. Kramer* 3 3074.

$C_{18}H_{16}O_2N_2$ Dimethylvinyliden-oxanilid, Bild., Eig., Anal., Spalt. *H. v. Pechmann, O. Ansel* 1 620.

Methyl-3-phenyl-1-*o*-methoxybenzyliden-4-pyrazolon-5, Bild., Eig., Anal. *J. Tambor* 1 866.

Vinyliden-*p*-oxaltoluid, Bild., Eig., Anal., Spalt., Reduct., Bromir. *H. v. Pechmann, O. Ansel* 1 618.

$C_{18}H_{16}O_3N_2$ Methyl-3-phenyl-1-*p*-oxy-*m*-methoxybenzyliden-4-pyrazolon-5, Bild., Eig., Anal., Acetylverb. *J. Tambor* 1 867.

$C_{18}H_{16}O_5Br_2$ Trimethoxy-2.4.6-dibrom-ω-benzoylacetophenon, Bild., Eig., Anal. *J. Czajkowski, St. v. Kostanecki, J. Tambor* **2** 1990 Anm.

$C_{18}H_{16}O_6N_2$ Harnstoff $C_{18}H_{16}O_6N_2$, Bild. aus Bromyl- od. Chloryl-Phtalimid u. Na-Methylat, Eig., Anal., Verb. mit Chloroform *J. Bredt, H. Hof* **1** 20.

β-Naphtalin-azo-diacetobernsteinsäure. — Diäthylester, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Methyl-5-β-naphtyl-1-pyrazoldicarbonsäurediäthylester-3.4 *C. Bülow, A. Schlesinger* **3** 3366.

$C_{18}H_{17}O_5Br$ Trimethoxy-2.4.6-brom-ω-benzoylacetophenon (von B. **32**, 2443), Erkenn. als Dibromprod. *J. Czajkowski, St. v. Kostanecki, J. Tambor* **2** 1990 Anm.

$C_{18}H_{18}ON_2$ *Cyclo*-pentenyl-*N,N'*-diphenylharnstoff, Bild., Eig., Anal. *F. Nölldechen* **3** 3351.

$C_{18}H_{18}ON_4$ Diamino-6.8-dihydro-phenylphenazoniumhydroxyd. Chlorid (Leuko-*i*-phenosafranin), Bild., Eig., Ueberf. in *i*-Safraninon, *i*-Safranin, Aposafranin u. Phenosafranin, Acetylverb. *F. Kehrmann, O. Kramer* **3** 3075.

$C_{18}H_{18}O_2N_2$ Aethyliden-*p*-oxaltoluid, Bild., Eig., Anal., Spalt. *H. v. Pechmann, O. Ansel* **1** 618.

$C_{18}H_{18}O_2N_4$ Diäthylamino-4-phenyl-μ-cyan-azomethin-nitro-4'-phenyl, Verb. gg. HCl *F. Sachs* **1** 963.

$C_{18}H_{18}O_3N_2$ Methyl-*N*-äthyl-naphtindolchinoncarbonsäure-äthylamid, Bild., Eig., Anal. *C. Liebermann* **1** 571.

$C_{18}H_{18}O_5N_2$ Glucuron-diphenylhydrazon, Bild., Eig., Anal. *C. Neuberg* **3** 3318.

$C_{18}H_{18}N_2S$ *Cyclo*-pentenyl-*N,N'*-diphenylthioharnstoff, Bild., Eig., Anal. *F. Nölldechen* **3** 3351.

$C_{18}H_{19}O_3N$ Thebenin, Constitut. *R. Pschorr, C. Sumuleanu* **2** 1816.

$C_{18}H_{20}OS_2$ Benzil-mercaptol (Diphenyl-1.2-dithioäthyl-1.1-äthanal-2), Bild., Eig., Anal., Oxydat. *Th. Posner* **3** 2980.

$C_{18}H_{20}O_2N_2$ Glyoxim-*N*-1.3.4-xylyläther, Verb. gg. Essigsäureanhydrid *H. v. Pechmann, O. Ansel* **1** 619.

Oxal-1.3.4-xylid, Bild. aus Glyoxim-*N*-1.3.4-xylyläther, Eig. *H. v. Pechmann, O. Ansel* **1** 619.

$C_{18}H_{20}O_2N_4$ Dinitrosoverbb. d. beid. stereoisom. *sec.* Aethyliden-*o*-toluidine, Bild., Eig., Anal. *A. Eibner, F. Peltzer* **3** 3463.

$C_{18}H_{20}O_7N_2$ *p*-Nitrophenylrhamnosazon, Bild., Eig., Anal. *F. Feist* **2** 2099.

$C_{18}H_{21}ON_3$ Nitrosoverbb. d. beid. stereoisom. *sec.* Aethyliden-*o*-toluidine. — Benzoylprodd., Bild., Eig., Anal. *A. Eibner, F. Peltzer* **3** 3465.

$C_{18}H_{21}O_4N$ α-Guajacoxy-propionsäure-*p*-phenetidid, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* **1** 1394.

$C_{18}H_{22}O_4N_2$ *racem.*-Arabinose-phenylbenzylhydrazon, Bild., Eig., Anal. *C. Neuberg* **2** 2252.

d-Lyxose-phenylbenzylhydrazon, Bild., Eig., Anal., opt. Verh. *O. Ruff, G. Ollendorff* **2** 1801.

$C_{18}H_{28}N_2S$ Phenyl-undecenyl-thioharnstoff, Bild., Eig. *F. Krafft, F. Tritschler* **3** 3582.

$C_{18}H_{37}NBr_2$ Elaïdinamin-dibromid. — Benzoylverb., Bild., Eig., Anal. *F. Krafft, F. Tritschler* **3** 3583.

18 IV

$C_{18}H_{10}O_2NCl$ Chlor-2-naphtochinon-1.4-benzylcyanid, Bild., Eig., Anal. *F. Michel* **2** 2403.

$C_{18}H_{12}O_3N_2S$ Chino-*a*:*p*-*a*-phenyl-chinolin-*o*-sulfosäure, Bild., Eig., Anal. d. Ba-Salzes *C. Willgerodt, E. v. Neander* **3** 2934.

Chino-*p*:*a*-*a*-phenyl-chinolin-*o*-sulfosäure. Bild., Eig., Anal. d. Ba-Salzes *C. Willgerodt, S. Jablonski* **3** 2925.

$C_{18}H_{13}ON_2Cl$ Chlor-3-*N*-phenyl-phenazoniumhydroxyd. — Chlorid (Aposafranonchlorid), Bild., Eig., Anal. d. Au- u. Pt-Doppelsalzes. — Bromid, Bild., Eig., Anal., Einw. von Aminen *O. Fischer, E. Hepp* **2** 1488.

$C_{18}H_{13}O_3NS$ Methyl-2'-naphtacridin-1.2-sulfosäure, Bild., Eig., Anal. *F. Ullmann, E. Nasf* **1** 911.

$C_{18}H_{15}ON_3S$ Amino-3-anilino-6-phenazthioniumhydroxyd (Phenyl-thionin), Bild., Eig., Anal. von Salzen *F. Kehrmann, W. Schaposchnikoff* **3** 3293.

$C_{18}H_{15}OS_3P$ Trithiophenylphosphat, Darst., Eig., Anal. *W. Autenrieth, O. Hildebrand* **2** 2111.

$C_{18}H_{15}O_2N_2Br$ Bromvinyliden-*p*-oxaltoluid, Bild., Eig., Anal., Spalt. *H. v. Pechmann, O. Ansel* **1** 619.

$C_{18}H_{18}ON_3P$ Orthophosphorsäureanilid, Darst., Eig. *W. Autenrieth, P. Rudolph* **2** 2103.

$C_{18}H_{18}N_3SP$ Orthosulfophosphorsäureanilid, Bild., Eig., Anal., *W. Autenrieth, P. Rudolph* **2** 2113.

$C_{18}H_{20}O_4N_4Br_2$ β-Acrose-*p*-bromphenylosazon, Bild., Eig., Anal. *A. Wohl, C. Neuberg* **3** 3109.

$C_{18}H_{20}N_4Cl_3Cr$ Additionsprod. aus Trichlor-tripyridin-chrom u. Propionitril, Bild., Eig., Anal. *P. Pfeiffer* **2** 2689.

18 V

$C_{18}H_{15}ON_3Cl_3P$ Orthophosphorsäure-*p*-chloranilid, Bild., Eig., Anal. *W. Autenrieth, P. Rudolph* **2** 2108.

C_{19}-Gruppe.

$C_{19}H_{15}$ Triphenylmethyl, Bild., Eig., Constitut., Einw. von Luft u. Halogenen *M. Gomberg* **3** 3150, 3160.

$C_{19}H_{16}$ Triphenylmethan, Verh. d. Dämpfe gg. Tesla-Ströme *H. Kauffmann* **2** 1729; Bild.: aus Benzol, CCl_4 u. $AlCl_3$ *M. Gomberg* **3** 3144; aus Triphenyljodmethan *ders.* **3** 3159.

19 II

$C_{19}H_{14}O_7$	*m,p*-Dioxybenzal-6-Methyl-1-methoxy-3-diketo-hydrinden-carbonsäure-4. — Methylester, Bild., Eig., Anal. *J. Landau* 2 2450.
$C_{19}H_{15}N$	*a'*-Phenyl-*a*-stilbazol, Bild., Eig., Anal., Salze, Einw. von Brom, Reduct. *E. Dehnel* 3 3494.
$C_{19}H_{15}Cl$	Triphenyl-chlor-methan, Darst., Eig., Anal. *M. Gomberg* 3 3147; Einw. von Ag, Zn, Hg u. Na_2O_2 *ders.* 3 3150.
$C_{19}H_{15}J$	Triphenyl-jod-methan, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Triphenyl-Carbinol u. -Methan *M. Gomberg* 3 3158.
$C_{19}H_{16}O$	Triphenyl-carbinol, Bild.: aus Triphenyl-chlor-methan *M. Gomberg* 3 3145; aus Triphenylmethylperoxyd u. Triphenyl-jod-methan *ders.* 3 3157; Aetherificir. von —-Derivv. dch. Alkohole *O. Fischer* 3 3356.
$C_{19}H_{16}O_{10}$	Euxanthinsäureanhydrid, Bild., Eig. von Salzen, Acetyl- u. Benzoyl-Verb. *C. Graebe* 3 3360.
$C_{19}H_{16}N_4$	Formazylbenzol, Isom. Sulfosäuren d. — *F. Fichter, E. Schiess* 1 747.
$C_{19}H_{17}N_3$	Anhydrid d. Pararosaniliniumhydrats, Bild., Eig. *A. Hantzsch* 1 758.
	β-Triphenyl-guanidin, Bild. aus Diphenylcyanamid u. Anilin, Eig., Anal. d. Pt-Salzes *J. v. Braun* 2 2725.
$C_{19}H_{18}O_4$	Diäthoxy-2.2'-flavon, Bild., Eig., Anal., Spalt., Verseif. *St. v. Kostanecki, A. Seifart* 2 2510.
	Diäthoxy-2.3'-flavon, Bild., Eig., Anal., Spalt., Ueberf. in Dioxy-2.3'-flavon *J. Blumstein, St. v. Kostanecki* 2 1479.
	Diäthoxy-3.2'-flavon, Spalt. dch. Na-Aethylat *St. v. Kostanecki, A. Seifart* 2 2511.
	Diäthoxy-3.3'-flavon, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Dioxy-3.3'- u. Oxy-3'-äthoxy-3-Flavon, Spalt. dch. Na-Alkoholat *B. v. Harpe, St. v. Kostanecki* 1 323.
$C_{19}H_{18}O_5$	Oxy-1-diäthoxy-3.4'-flavon, Bild., Eig., Anal., Acetylverb. *J. Csajkowski, St. v. Kostanecki, J. Tambor* 2 1994.
$C_{19}H_{18}O_7$	Trimethoxy-2.4.6-methylendioxy-3'.4'-benzoylacetophenon, Bild., Eig., Anal., Verh. gg. HJ *St. v. Kostanecki, A. Różycki, J. Tambor* 3 3413.
$C_{19}H_{18}O_{11}$	Euxanthinsäure, Darst. von Glucuron aus — *C. Neuberg* 3 3317; Formeln d. Salze u. Ester, Einw. von Jod auf d. Ester, Acetyl- u. Benzoyl-Derivv., Constitut. *C. Graebe* 3 3360.
$C_{19}H_{19}N_3$	Triamino-triphenylmethan (*p*-Leukanilin). — Trichlorhydrat, Anal. u. Leitfähigk. *A. Hantzsch, G. Oswald* 1 304.
$C_{19}H_{20}O_4$	Diäthoxy-2.5-*ω*-benzoyl-acetophenon, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Oxy-2-flavon *C. Crivelli, St. v. Kostanecki* 2 2514.
	Diäthoxy-2.4'-*ω*-benzoyl-acetophenon, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Oxy-4'- u. Aethoxy-4'-Flavon *S. Grossmann St. v. Kostanecki* 2 2516.

Diäthoxy-2.2'-flavanon, Bild., Eig., Anal., Bromir. *St. v. Kostanecki, A. Seifart* 2 2509.

Diäthoxy-2.3'-flavanon, Bild., Eig., Anal., Bromir. *J. Blumstein, St. v. Kostanecki* 2 1478.

o-Dimethoxydiphenyl-tetrahydropyron. — Oxim, Doppelverbb. mit Malonester, Acetessigester, Essigsäure *P. Petrenko-Kritschenko* 1 746.

Oxy-2'-diäthoxy-3.4'-chalkon, Bild., Eig., Anal., Acetylverb. u. Dibromid ders. *B. v. Harpe, St. v. Kostanecki* 1 322.

$C_{19}H_{20}O_6$ Tetramethoxy-2.4.6.4'-ω-benzoylacetophenon, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Trimethoxy-1.3.4'-flavon *J. Czajkowski, St. v. Kostanecki, J. Tambor* 2 1990.

$C_{19}H_{20}N_4$ Methylen-di-μ-äthylbenzimidazol, Bild., Eig., Anal. *J. Meyer, M. Rohmer* 1 260.

$C_{19}H_{21}N_5$ Base $C_{19}H_{21}N_5$ (Trianilinomethyl-hydrazin von B. 32, 2816), Erkenn. als Anilinadditionsprod. d. Aminodiphenylguanidins *M. Busch, P. Bauer* 1 1059.

$C_{19}H_{22}N$ *a'*-Phenyl-*a*-stilbazolin, Bild., Eig., Anal. von Salzen *E. Dehnel* 3 3496.

$C_{19}H_{23}N_3$ *N*-Phenyl-*N'*-*o*-piperidinophenyl-äthenylamidin, Bild., Eig., Anal. *B. Kühn* 3 2903.

19 III

$C_{19}H_{11}O_4N_3$ *o*-Nitro-chino-*a*:*p*-α-phenyl-chinolin-γ-carbonsäure, Bild., Eig., Anal., Reduct., Abspalt. von CO_2 *C. Willgerodt, E. v. Neander* 3 2930.

o-Nitro-chino-*p*:*a*-α-phenyl-chinolin-γ-carbonsäure, Bild., Eig., Anal., Reduct., Abspalt. von CO_2 *C. Willgerodt, S. Jablonski* 3 2920.

$C_{19}H_{11}O_5Cl$ Chlor-2-naphtochinon-1.4-benzoylessigsäure-3. — Methylester, Bild., Eig., Anal. *F. Michel* 2 2405.

Chlor-3-naphtochinon-1.2-benzoylessigsäure-4. — Methylester, Bild., Eig., Anal. *H. Hirsch* 2 2416.

$C_{19}H_{12}O_3N_2$ Chino-*a*:*p*-α-phenyl-chinolin-γ-carbonsäure, Bild., Eig., Anal., Salze, Ester, Jodmethylat d. Methylesters, Nitrir., Sulfonir., Abspalt. von CO_2 *C. Willgerodt, E. v. Neander* 3 2928.

Chino-*p*:*a*-α-phenyl-chinolin-γ-carbonsäure, Bild., Eig., Anal., Salze, Ester, Jodäthylat d. Aethylesters, Nitrir., Oxydat., Abspalt. von CO_2 *C. Willgerodt, S. Jablonski* 3 2918.

$C_{19}H_{12}O_3N_2$ *o*-Oxy-chino-*a*:*p*-α-phenyl-chinolin-γ-carbonsäure, Bild., Eig., Anal., Ba-Salz *C. Willgerodt, E. v. Neander* 3 2932.

o-Oxy-chino-*p*:*a*-α-phenyl-chinolin-γ-carbonsäure, Bild., Eig., Anal. *C. Willgerodt, S. Jablonski* 3 2921.

$C_{19}H_{13}O_2N_3$ *o*-Amino-chino-*a*:*p*-α-phenyl-chinolin-γ-carbonsäure, Bild., Eig., Anal. d. Pt-Salzes *C. Willgerodt, E. v. Neander* 3 2931.

	o-Amino-chino-*p*:*α*-*α*-phenyl-chinolin-γ-carbonsäure, Bild., Eig., Anal. d. Pt-Salzes, Diazotir. *C. Willgerodt, S. Jablonski* 3 2921.
	Di-*p*-cyanbenzyl-cyanessigsäure. — Aethylester, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Di-*p*-carboxybenzyl-essigsäure *N. Moses* 2 2626.
$C_{19}H_{13}O_2N$	*N*-Benzyl-oxy-*α*-naphtindolchinon, Bild., Eig., Anal. *C. Liebermann* 1 571.
$C_{19}H_{14}O_4N_2$	Di-*p*-cyanbenzyl-malonsäure. — Diäthylester, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Di-*p*-carboxybenzyl-essigsäure *N. Moses* 2 2627.
$C_{19}H_{15}ON$	*α'*-Phenyl-*α*-*o*-oxy-stilbazol, Bild., Eig., Anal., Salze *E. Dehnel* 3 3497.
$C_{19}H_{15}ON_3$	Benzolazosalicyliden-anilin, Bild., Eig., Anal. *W. Borsche* 1 1327.
$C_{19}H_{15}O_2N_3$	Phenylazo-diphenyl-nitro-methan, Bild., Eig., Anal. *E. Bamberger, O. Schmidt, H. Levinstein* 2 2055.
$C_{19}H_{16}NBr_2$	*α'*-Phenyl-*α*-stilbazol-dibromid, Bild., Eig., Anal. *E. Dehnel* 3 3496.
$C_{19}H_{16}NBr_5$	Verb. $C_{19}H_{16}NBr_4$, Bild. aus *α'*-Phenyl-*α*-stilbazol, Eig., Anal., Ueberf. in *α'*-Phenyl-*α*-stilbazoldibromid *E. Dehnel* 3 3496.
$C_{19}H_{17}ON_3$	Diphenyl-*β*-phenylsemicarbazid (Phenylhydrazin-*α*-carbonsäurediphenylamid), Bild., Eig., Anal., Acetyl- u. Benzal-Verb. *H. Rupe, H. Labhardt* 1 246.
$C_{19}H_{18}ON_2$	Dimethyl-9'.10-amino-3'-naphtacridiniumhydroxyd-1.2, Bild., Eig., Anal. von Salzen u. deren Acetylverb. *F. Ullmann, E. Naëf* 2 2472.
$C_{19}H_{18}O_2N_2$	Methyl-3-phenyl-1-*m*-äthoxybenzyliden-4-pyrazolon-5, Bild., Eig., Anal. *J. Tambor* 1 865.
	Methyl-3-phenyl-1-*o*-äthoxybenzyliden-4-pyrazolon-5, Bild., Eig., Anal. *J. Tambor* 1 865.
	Methyl-3-phenyl-1-*p*-äthoxybenzyliden-4-pyrazolon-5, Bild., Eig., Anal. *J. Tambor* 1 866.
$C_{19}H_{18}O_3N_2$	Methyl-3-phenyl-1-*m*,*p*-dimethoxybenzyliden-4-pyrazolon-5, Bild., Eig., Anal. *J. Tambor* 1 868.
$C_{19}H_{19}ON_3$	Pararosaniliniumhydroxyd, Bild. eines Anhydrids (Imidbase), Ueberf. in d. Carbinolbase *A. Hantzsch* 1 758.
	Triamino-triphenylcarbinol (Pararosanilin), Constitut. d. — u. seiner Salze, Leitfähigk. d. Chlorhydrats u. d. Base *A. Hantzsch, G. Osswald* 1 285, 302.
$C_{19}H_{19}O_4Br$	Diäthoxy-2.2'-brom-flavanon, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Diäthoxy-2.2'-flavon *St. v. Kostanecki, A. Seifart* 2 2510.
	Diäthoxy-2.3'-brom-flavanon, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Diäthoxy-2.3'-flavon *J. Blumstein, St. v. Kostanecki* 2 1479.
$C_{19}H_{20}O_2N_2$	Di-propionylphenyl-harnstoff, Bild. *F. Kunckell* 2 2644.

$C_{19}H_{20}O_3N_4$ Nitroso-*i*-nitroso-cinchotoxin, Bild., Eig., Anal., Constitut. *W. v. Miller, G. Rohde, J. Brunner* **3** 3217, 3226.

$C_{19}H_{20}O_4Br_2$ Oxy-2'-diäthoxy-3.4'-chalkondibromid. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Diäthoxy-3.3'-flavon *B. v. Harpe, St. v. Kostanecki* **1** 828.

$C_{19}H_{20}O_5N_2$ Glucuron-Phenyl-benzyl-hydrazon, Bild., Eig., Anal., K Salz *G. Giemsa* **3** 2997.

$C_{19}H_{20}O_6N_4$ Acetylpropionyl-salicylsäureosazon, Bild., Eig. *H. v. Pechmann, W. Bauer* **1** 645.

$C_{19}H_{21}O_2N_3$ *i*-Nitroso-cinchotoxin, Bild., Eig., Anal., Verb. mit Salzsäure u. Essigsäure, Methylir. *W. v. Miller, G. Rohde, J. Brunner* **3** 3221.

$C_{19}H_{21}O_3N$ Thebaïn, Constitut. *R. Pschorr, C. Sumuleanu* **2** 1816.

$C_{19}H_{22}ON_2$ Cinchonicin, Ident. mit Cinchotoxin, krystallograph. Untersuch. (Zirngiebl) *W. v. Miller, G. Rohde* **3** 3220.

Cinchonin, Bild., Eig., Anal. d. Verb. mit Platososemiallylalkoholchlorid *E. Bülmann* **2** 2200; Umlager. in Cinchotoxin. Constitut. *W. v. Miller, G. Rohde* **3** 3215; Bild., Eig., Anal. d. Glucuronats *C. Neuberg* **3** 3320.

Cinchotoxin, Constitut., Ident. d. Cinchonicins mit —, krystallograph. Untersuch. (Zirngiebl), Einw. von Amylnitrit *W. v. Miller, G. Rohde* **3** 3215; *J. Brunner* **3** 3221.

$C_{19}H_{22}O_2N_4$ Methyl-di-*p*-äthoxyphenyl-osotetrazin, Bild., Eig. *H. v. Pechmann, W. Bauer* **1** 645.

$C_{19}H_{22}N_4S_2$ Diphenyl-Trimethylen-äthylendiamin-dithiobarnstoff, Bild., Eig., Anal. *W. Esch, W. Marckwald* **1** 761.

$C_{19}H_{23}O_3N$ Methylmorphimethin, Constitut., Spalt. *R. Pschorr, C. Sumuleanu* **2** 1814.

$C_{19}H_{32}ON_4$ Verb. $C_{19}H_{32}ON_4$, Bild. aus β-Camphernitrilsäureamid, Eig., Anal. *F. Tiemann, H. Tigges* **3** 2962.

19 IV

$C_{19}H_{11}O_2N_2Cl$ *o*-Chlor-chino-*a*:*p*-α-phenyl-chinolin-γ-carbonsäure, Bild., Eig., Anal. *C. Willgerodt, E. v. Neander* **3** 2931.

o-Chlor-chino-*p*:*a*-α-phenyl-chinolin-γ-carbonsäure, Bild., Eig., Anal. *C. Willgerodt, S. Jablonski* **3** 2921.

$C_{19}H_{11}O_2N_2Br$ *o*-Brom-chino-*a*:*p*-α-phenyl-chinolin-γ-carbonsäure, Bild., Eig., Anal. *C. Willgerodt, E. v. Neander* **3** 2931.

o-Brom-chino-*p*:*a*-α-phenyl-chinolin-γ-carbonsäure, Bild., Eig., Anal. *C. Willgerodt, S. Jablonski* **3** 2922.

$C_{19}H_{11}O_2N_2J$ *o*-Jod-chino-*p*:*a*-phenyl-chinolin-γ-carbonsäure, Bild., Eig., Anal. *C. Willgerodt, S. Jablonski* **3** 2922.

$C_{19}H_{12}O_5N_2S$ Chino-*a*:*p*-α-phenyl-chinolin-γ-carbon-sulfosäure, Bild., Eig., Anal. d. Ba-Salzes *C. Willgerodt, E. v. Neander* **3** 2932.

$C_{19}H_{14}O_3NBr$ Brom-2-naphtochinon-1.4-benzylacetamid, Bild., Eig., Anal. *C. Liebermann* **1** 570 Anm.

$C_{19}H_{14}O_3N_4S$ Anhydrid d. Triphenyltetrazoliumhydroxyd-1-*m*-sulfosäure, Bild., Eig., Anal. *F. Fichter, E. Schiess* 1 750.

$C_{19}H_{16}O_3N_4S$ Formazylbenzol-I-*m*-sulfosäure. — Na-Salz, Bild., Eig., Anal., Oxydat. *F. Fichter, E. Schiess* 1 750.

Formazylbenzol-II-*p*-sulfosäure. — Na-Salz, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Phenyl-phentriazin, Spalt., Oxydat. *F. Fichter, E. Schiess* 1 747.

Formazylbenzol-III-*p*-sulfosäure. — Na-Salz, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Phenyl-phentriazin, Spalt., Oxydat. *F. Fichter, E. Schiess* 1 749.

$C_{19}H_{17}ON_3S$ Amino-3-*o*-toluidino-6-phenazthioniumhydroxyd (*o*-Tolylthionin), Bild., Eig., Anal. von Salzen *F. Kehrmann, W. Schaposchnikoff* 3 3294.

$C_{19}H_{21}N_5Cl_3Cr$ Additionsprod. aus Trichlor-tripyridin-chrom u. Acetonitril, Bild., Eig., Anal., Constitut. *P. Pfeiffer* 2 2689.

$C_{19}H_{23}ON_3S$ Propionyl-leukomethylenblau, Bild., Eig., Anal. *G. Cohn* 2 1568.

$C_{19}H_{24}O_4N_2S_2$ Di-*p*-toluolsulfo-methylpiperazin, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Methylpiperazin *W. Esch, W. Marckwald* 1 763.

19 V

$C_{19}H_{20}O_3N_3ClS$ Fuchsinschweflige Säure, Erkenn. als Pararosanilinchlorhydrat-Leukosulfonsäure *A. Hantzsch, G. Osswald* 1 289.

Pararosanilinchlorhydrat-leukosulfonsäure (Fuchsinschweflige Säure), Constitut., Bild., Eig., Anal. *A. Hantzsch, G. Osswald* 1 289, 310.

C_{20}-Gruppe.

$C_{20}H_{14}$ Benzal-fluoren (Phenyl-diphenylenäthen), Bild., Eig., Anal. *J. Thiele* 1 852.

α,α-Dinaphtyl, Bild. aus bas. Jodosonaphtalinsulfat, Eig., Anal. *C. Willgerodt, P. Schlösser* 1 698.

20 II

$C_{20}H_{10}O_5$ Oxydiindon-essigsäure. — Aethylester, Bild., Eig., Anal. *Th. Lanser, F. Wiedermann* 2 2420; Auffass. als Diindon-essigsäure *S. Schlossberg* 2 2430.

$C_{20}H_{12}O_3$ Fluoran, Einw. von P_2S_5; Bild. aus Dithiofluoran *R. Meyer* 2 2572; *R. Meyer, J. Szanecki* 2 2577.

$C_{20}H_{12}O_4$ Diindonessigsäure, Bild., Eig., Anal., Mol.-Gew., Ident. d. Oxydiindonessigsäureesters von Lanser u. Wiedermann mit —, Na-Salz *S. Schlossberg* 2 2429.

$C_{20}H_{12}O_5$ Dioxy-3.6-fluoran (Fluorescein), Beziffer. d. schwefelhaltig. Derivv. d. — *R. Meyer* 2 2572.

$C_{20}H_{12}J_2$ Dijod-4.4'-dinaphtyl-1.1', Bildd., Eig., Anal., Einw. von Chlor *C. Willgerodt, P. Schlösser* 1 697.

$C_{20}H_{14}O_2$ Diphenylphtalid, Einw. von P_2S_5, Bild. aus Diphenyldithiophtalid *R. Meyer* 2 2573; *R. Meyer, J. Szanecki* 2 2579.

$C_{20}H_{14}O_3$ Hydrofluoransäure, Bild. aus Dithiofluoran *R. Meyer, J. Szanecki* 2 2577.

$C_{20}H_{14}S_2$ Diphenyl-dithiophtalid, Bild., Eig. *R. Meyer* 2 2573; Darst., Eig., Anal., Ueberf. in Diphenyl-phtalid *R. Meyer, J. Szanecki* 2 2579.

$C_{20}H_{15}N$ *p*-Cyan-triphenylmethan, Bild. aus *p*-Cyan-benzalchlorid, Eig., Verseif. *N. Moses* 2 2630.

$C_{20}H_{15}N_3$ Amino-azonaphtalin, Bild. bei d. Einw. von *α*-Naphtylamin auf Methyl-Dinitro-2.4-phenyl-Nitrosamin u. Methyl-Nitro-4-phenyl-Nitrosamin *E. Bamberger, J. Müller* 1 103, 112.

$C_{20}H_{16}O_2$ Triphenylmethan-*p*-carbonsäure, Bild. aus d. Nitril. Eig. *N. Moses* 2 2630.

$C_{20}H_{16}N_4$ *α*-Azolepidin, Bild., Eig., Anal., Pikrat, Einw. von Salzsäure *W. Marckwald, M. Chain* 2 1898.

Diphenyl-3.4-anilino-5-triazol, Bild., Eig., Anal., Chlorhydrat *M. Busch, P. Bauer* 1 1069.

$C_{20}H_{18}N_4$ Benzyliden-amino-diphenylguanidin, Bild., Eig., Anal. d. Nitrats *M. Busch, P. Bauer* 1 1065.

α-Hydrazolepidin, Bild., Eig., Anal., Chlorhydrat, Ueberf. in *α*-Aminolepidin u. *α*-Azolepidin *W. Marckwald, M. Chain* 2 1897.

Pararosaniliniumcyanid, Isomerisat. zu Pararosanilin-leukocyanid *A. Hantzsch, G. Oswald* 1 268, 305.

Triaminotriphenylmethan-carbonsäurenitril (Pararosanilin-leukocyanid), Bild., Eig. *A. Hantzsch, G. Oswald* 1 288, 305.

$C_{20}H_{20}O_4$ Lactonsäure $C_{20}H_{20}O_4$ (*polym.* Phenyl-*i*-crotonsäure), Bild. aus Phenyl-*i*-crotonsäure, bezw. Phenylbutyrolacton, Eig., Mol.-Gew., Oxydat. *R. Fittig* 3 3520.

$C_{20}H_{20}O_5$ Methoxy-3'-diäthoxy-2.4'-flavon, Bild., Eig., Anal. *St. v. Kostanecki, Th. Schmidt* 1 328.

$C_{20}H_{22}O_5$ Methoxy-3'-diäthoxy-2.4'-flavanon, Bild., Eig., Anal., Bromir. *St. v. Kostanecki, Th. Schmidt* 1 327.

Säure $C_{20}H_{22}O_5$, Bild. aus d. Lactonsäure $C_{20}H_{20}O_4$ (aus Phenyl-*i*-crotonsäure bezw. Phenyl-butyrolacton), Eig. *R. Fittig* 3 3520.

$C_{20}H_{22}O_7$ Pentamethoxy-2.4.6.3'.4'-ω-benzoylacetophenon, Bild., Eig., Ueberf. in Luteolin *St. v. Kostanecki, A. Rózycki, J. Tambor* 3 3415.

$C_{20}H_{23}N_5$ Additionsprod. aus Amino-diphenylguanidin u. *p*-Toluidin, Bild., Eig., Anal. *M. Busch, P. Bauer* 1 1064.

$C_{20}H_{32}J_6$ Verb. $C_{20}H_{32}J_6$, Bild. aus d. lösl. Theil d. Kautschuks, Eig., Anal. *C. O. Weber* 1 788.

$C_{20}H_{36}O_5$ Zweibas. Säure $C_{20}H_{36}O_5$, Bild. aus Sadebaumöl, Eig., Anal. *E. Fromm* 1 1210.

20 III

$C_{20}H_{10}O_3Cl_2$	Fluresceïnchlorid, Einw. von P_2S_5, Fluorescenz d. — *R. Meyer* 2 2574; *R. Meyer, J. Szanecki* 2 2579.
$C_{20}H_{12}OS_2$	Dithiofluoran, Bild., Eig., Constitut. *R. Meyer* 2 2572; Darst., Eig., Anal., Ueberf. in Fluoran u. Hydrofluoransäure *R. Meyer, J. Szanecki* 2 2577.
$C_{20}H_{12}O_3S_2$	Thiofluoresceïn (von Gattermann), Bezeichn. als Dithio-4,5-fluoresceïn *R. Meyer* 2 2572.
$C_{20}H_{12}O_4S$	Thiofluoresceïn (von Wyler), Constitut., Bezeichn. als Thio-1-fluoresceïn *R. Meyer* 2 2570; Darst., Eig., Anal., Einw. von PCl_5 u. PBr_5 *R. Meyer, J. Szanecki* 2 2581.
$C_{20}H_{12}Cl_2J_2$	Jod-4'-dinaphtyl-1.1'-jodidchlorid, Bild., Eig., Anal. *C. Willgerodt, P. Schlösser* 1 699.
$C_{20}H_{12}Cl_4J_2$	Dinaphtylen-1.1'-dijodidtetrachlorid-4.4', Bild., Eig., Anal. *C. Willgerodt, P. Schlösser* 1 700.
$C_{20}H_{13}O_4Cl$	Chlor-2-naphtochinon-1.4-benzoylaceton-3, Bild., Eig., Anal., krystallograph. Untersuch. *F. Michel* 2 2407, 2411.
	Chlor-3-naphtochinon-1.2-benzoylaceton-4, Bild., Eig., Anal. *H. Hirsch* 2 2416.
$C_{20}H_{13}O_5N$	*N*-Benzyl-oxy-*α*-naphtindolchinon-carbonsäure. — Aethylester, Bild., Eig., Anal., Verseif. *C. Liebermann* 1 570.
$C_{20}H_{14}O_3N_2$	Lacton $C_{20}H_{14}O_3N_2$, Bild. aus Benzylcyanid u. Fumarsäureester, Eig., Anal., Na-Salze, Oxim, Aethylester d. zugehörig. Säure *M. Henze* 1 966.
$C_{20}H_{14}O_6N_2$	Indigo-diessigsäure, Bild., Eig. *D. Vorländer, E. Mumme* 3 3182.
$C_{20}H_{15}O_4N$	Sanguinarin, Vork. in Bocconia (Macleya) cordata *P. Murrill, J. Schlotterbeck* 3 2807.
$C_{20}H_{16}O_2N_6$	Oxal-di-*α*-chinolylhydrazid, Bild., Eig., Anal. *W. Marckwald, E. Meyer* 2 1887.
$C_{20}H_{16}O_3N_2$	Chino-*α*:*p*-*α*-phenyl-chinolin-*γ*-carbonsäure-methylhydroxyd. — Jodid d. Methylesters, Bild., Eig., Anal. *C. Willgerodt, E. v. Neander* 3 2930.
	Di-*p*-cyanbenzyl-acetessigsäure. — Aethylester, Bild., Eig., Anal. *N. Moses* 2 2626.
$C_{20}H_{17}ON$	*N*-Methyl-*ms*-phenyl-acridiniumhydroxyd, Theorie d. Bild. von Alkoholaten d. — *H. Decker* 2 1716.
$C_{20}H_{17}O_2N_5$	*m*-Nitrobenzyliden-aminodiphenylguanidin, Bild., Eig., Anal. *M. Busch, P. Bauer* 1 1066.
	Nitro-4-diazobenzol-benzylidenbenzylhydrazid, Bild., Eig., Anal. *A. Wohl, H. Schiff* 2 2757.
$C_{20}H_{17}O_3N_3$	Carbanilid d. *p*-Oxy-*symm.*-Diphenylharnstoffs, Bild., Eig., Anal. *E. Fischer* 2 1701 Anm.
$C_{20}H_{17}O_5N$	Protopin s. u. $C_{20}H_{19}O_5N$.
$C_{20}H_{16}O_4N_6$	Methyl-3-phenyl-1-pyrazolon-5-azobenzolazoacetessigsäure-4. — Aethylester, Bild., Eig., Anal., Condensat. mit Phenylhydrazin *C. Bülow* 1 197.

$C_{20}H_{19}O_5N$ Protopin (Macleyin), Isolir. aus Adlumina cirrhosa, Eig., Ident. d. Fumarins mit — *J. O. Schlotterbeck* 3 2799; Vork. in Bocconia (Macleya) cordata, Eig., Anal., Trenn. von β-Homochelidonin, Chelerythrin u. Sanguinarin *P. Murrill, J. O. Schlotterbeck* 3 2802.

$C_{20}H_{19}N_5S$ Thiocarbanilino-aminodiphenylguanidin, Bild., Eig., Anal. *M. Busch, P. Bauer* 1 1066.

$C_{20}H_{20}ON_2$ Methyl-2'-äthyl-10-amino-3'-naphtacridiniumhydroxyd — Bromid, Bild., Eig., Anal., Acetylverb. *F. Ullmann, E. Naef* 2 2475.

$C_{20}H_{20}O_2N_2$ Chino-*p*:α-phenyl-chinolin-dimethylhydroxyd. — Jodid, Bild., Eig., Anal. *C. Willgerodt, S. Jablonski* 3 2924.

$C_{20}H_{21}ON_3$ *symm.* *p*-Triamino-diphenyl-*m*-tolyl-carbinol, Nichtexistenz d. gefärbt. Rosanilinbase von v. Georgievics *H. Weil* 3 3141.

$C_{20}H_{21}O_4N$ Papaverin, Jod- u. Chlor-Methylat, Ueberf. in *d,l*-Laudanosin *A. Pictet, B. Athanescu* 2 2347.

$C_{20}H_{21}O_5Br$ Methoxy-3'-diäthoxy-2,4'-brom-flavanon, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Methoxy-3'-diäthoxy-2.4'-flavon *St. v. Kostanecki, Th. Schmidt* 1 327.

$C_{20}H_{22}O_4N_4$ Nitroso-*i*-nitroso-chinotoxin, Bild., Eig., Anal. *W. v. Miller, G. Rohde, E. Fussenegger* 3 3232.

$C_{20}H_{23}O_2N_3$ *i*-Nitroso-methylcinchonin, Bild. aus *i*-Nitrosocinchotoxin-jodmethylat, Anal. d. Jodmethylats *W. v. Miller, G. Rohde, J. Brunner* 3 3218, 3225.

$C_{20}H_{23}O_3N_3$ Nitroso-chinotoxin, Bild., Eig., Anal., Phenylhydrazon *W. v. Miller, G. Rohde, E. Fussenegger* 3 3231.

i-Nitroso-chinotoxin, Bild., Eig., Anal., Chlorhydrat, Verb. mit Essigsäure, Jodmethylat *W. v. Miller, G. Rohde, E. Fussenegger* 3 3234.

$C_{20}H_{23}O_6N$ Brenzcatechino-bi-α-oxypropionsäure-monophenetidid, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 2 1673.

$C_{20}H_{24}ON_2$ Methyl-cinchonin, Krystallograph. Untersuch. (Zirngiebl), *i*-Nitrosoverb. u. Jodmethylat ders. *W. v. Miller, G. Rohde, J. Brunner* 3 3221, 3225.

$C_{20}H_{24}O_2N_2$ Chinicin, Ident. mit Chinotoxin, Darst. *W. v. Miller, G. Rohde, E. Fussenegger* 3 3228.

Chinin, Ueberf. in Chinotoxin u. Chinicin *W. v. Miller, G. Rohde, E. Fussenegger* 3 3219, 3227; Bild., Eig., Anal. d. Glucuronats *C. Neuberg* 3 3321; Verh. gg. Glycerin-α-chlorhydrin *A. Bienenthal* 3 3506.

Chinotoxin, Darst., Constitut., Ident. d. Chinicins mit —, *p*-Bromphenylhydrazon, Einw. von N_2O_3 u. Amylnitrit, Methylir. *W. v. Miller, G. Rohde, E. Fussenegger* 3 3219, 3227.

$C_{20}H_{25}O_3N_3$ *i*-Nitrosocinchotoxin-methylhydroxyd. — Jodid, Bild., Eig., Anal., Constitut., Einw. von Na-Aethylat *W. v. Miller, G. Rohde, J. Brunner* 3 3218. 3225.

$C_{20}H_{27}O_4N$ β-Methylmorphimethin-methylhydroxyd. — Jodid, Darst. aus Morphin, Ueberf. in Morphenolmethyläther *E. Vongerichten* **1** 358.

$C_{20}H_{40}O_2P_2$ o-Xylylen-ditriäthylphosphoniumhydroxyd, Bild., Eig., Anal. von Salzen *A. Partheil, A. Gronover* **1** 606.

20 IV

$C_{20}H_{10}OCl_2S_2$ Dithio-2.3-fluoresceinchlorid (Dithio-dichlorfluoran), Bild., Eig. *R. Meyer* **2** 2574; Darst., Eig., Anal. *R. Meyer, J. Szanecki* **2** 2579.

$C_{20}H_{10}O_2Cl_2S$ Thio-1-fluoresceinchlorid, Bild., Verh. *R. Meyer, J. Szanecki* **2** 2583.

$C_{20}H_{10}O_2Br_2S$ Thio-1-fluoresceinbromid, Bild., Eig., Anal. *R. Meyer, J. Szanecki* **2** 2583.

$C_{20}H_{12}O_6N_2S_2$ Naphtazin-1.2-disulfosäure-6.6', Bild., Eig., Ueberf. in Naphtazin *W. Meigen, W. Normann* **2** 2717.

$C_{20}H_{19}O_2NS$ Benzolsulfosäure-benzyl-*p*-tolylamid, Bild., Eig., Anal. *H. Apitech* **3** 3524.

$C_{20}H_{20}O_4N_2S$ Dimethyl-2'.10-amino-3-naphtacridiniummethylsulfat. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal., Verseif. *F. Ullmann, E. Naef* **2** 2472.

$C_{20}H_{25}ON_3S$ Butyryl-leukomethylenblau, Bild., Eig. *G. Cohn* **2** 1568.

C_{21}-Gruppe.

$C_{21}H_{28}$ Dimethyl-dicumyl-methan, Zers. doh. Destillat. unter Druck *G. Krämer, A. Spilker* **2** 2266.

21 II

$C_{21}H_{14}O$ Anthraphenon (Phenyl-anthranylketon), Bild., Eig. von 3 isom. — aus Anthracen u. Benzoylchlorid in Ggw von $AlCl_3$ *G. Perrier* **1** 816.

meso-Benzoyl-anthracen (Anthraphenon), Darst., Eig., Anal., krystallograph. Untersuch. (v. Lang), Oxydat., Dihydroverb., Nitrir. *Ed. Lippmann, P. Keppich* **3** 3086.

$C_{21}H_{14}O_3$ Diindonaceton, Bild., Eig., Anal. *S. Schlossberg* **2** 2430.

$C_{21}H_{15}N_3$ Kyaphenin, Bild. aus Benzenyl-methylimidchlorid, Eig., Anal. *H. v. Pechmann* **1** 612; Bild. aus Benzol, Bromcyan u. $AlCl_3$, Eig., Anal. *R. Scholl, W. Nörr* **1** 1053.

$C_{21}H_{16}O$ *meso*-Benzoyl-dihydroanthracen (Dihydro-anthraphenon), Bild., Eig., Anal. *Ed. Lippmann, P. Keppich* **3** 3090.

$C_{21}H_{16}O_2$ β-Dinaphtol-methan, Darst., Eig., Anal., Einw. von Benzoldiazoniumchlorid u. salpetrig. Säure *R. Möhlau, E. Strohbach* **1** 805.

Dioxy-2.2-dinaphtyl-1.1'-methan, Condensat.: mit *p*-Toluidin *F. Ullmann, E. Naef* **1** 907; mit *m*-Toluylendiamin *dies.* **1** 912.

$C_{21}H_{18}N_4$ (?-)Phenylhydrazino-α-indon-phenylhydrazon (α,γ-

Diketohydrinden-diphenylhydrazon), Bild., Eig., Anal. *S. Schlossberg* 2 2429.

$C_{21}H_{20}N_2$ Benzyliden-*asymm.*-dibenzylhydrazin, Bild. aus *asymm.*-Dibenzyl-hydrazin u. aus Dibenzyl-nitrosamin, Eig., Anal. *M. Busch, B. Weiss* 2 2703.

$C_{21}H_{21}N$ Tribenzylamin, Verh. gg. Bromcyan *J. v. Braun* 2 1451.

$C_{21}H_{24}O_4$ *o*-Diäthoxydiphenyl-tetrahydropyron. — Oxim, Bild., Eig., Anal. d. Doppelverbb. mit Glycerin, Aethylenglykol, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Chinolin etc. *P. Petrenko-Kritschenko* 1 744.

21 III

$C_{21}H_{10}O_2N_2$ Diindon-malonitril, Bild., Eig., Anal. *S. Schlossberg* 2 2432.

$C_{21}H_{11}O_4N$ Diindon-cyanessigsäure, Bild., Eig., Anal., Na-Salz *S. Schlossberg* 2 2431.

$C_{21}H_{12}O_2N_2$ Azin aus Morphenolchinon u. *o*-Toluylendiamin, Bild., Eig., Anal. d. Acetylverb. *E. Vongerichten* 1 357.

$C_{21}H_{13}O_3N$ Nitro-anthraphenon, Bild., Eig., Anal., Oxydat., Reduct. *Ed. Lippmann, P. Keppich* 3 3090.

$C_{21}H_{14}O_4N_2$ Dinitroso-β-dinaphtolmethan (von Abel), Erkenn. als α-Nitroso-β-naphtol *R. Möhlau, E. Strohbach* 1 804.

$C_{21}H_{16}O_2N_2$ Oxy-2-benzolazo-5-benzalacetophenon (Benzolazo-salicyliden-acetophenon), Bildd., Eig., Anal. *W. Borsche* 1 1327.

$C_{21}H_{17}O_4N$ Chelerythrin, Isolir. aus Bocconia (Macleya) cordata, Eig., *P. Murrill, J. O. Schlotterbeck* 3 2806.

$C_{21}H_{18}O_2N_2$ Benzal-phenyl-*o*-oxyphenyl-acethydrazid, Bild., Eig., Anal. *J. Wedel* 1 768.

$C_{21}H_{18}O_3N_2$ Chino-*p*:*a*-α-phenyl-chinolin-γ-carbonsäure-äthyl-hydroxyd. — Jodid d. Aethylesters, Bild., Eig., Anal. *C. Willgerodt, S. Jablonski* 3 2920.

$C_{21}H_{18}O_4N_4$ Benzyliden-*asymm.*-di-*o*-nitrobenzyl-hydrazin, Bild., Eig., Anal. *M. Busch, B. Weiss* 2 2707.

Benzyliden-*asymm.*-di-*p*-nitrobenzyl-hydrazin, Bild., Eig., Anal. *M. Busch, B. Weiss* 2 2710.

$C_{21}H_{19}O_4N$ Fumarin, Ident. mit Protopin (Macleyin) *J. O. Schlotterbeck* 3 2800.

$C_{21}H_{19}O_6N_5$ Tri-*o*-nitrobenzyl-hydrazin, Bild., Eig., Anal. *M. Busch, B. Weiss* 2 2706.

$C_{21}H_{20}O_{11}Br_2$ Decarboxy-dibromcarminsäure (früher: Dibromcarminsäure), Bild., Eig., Anal.; Hexabenzoylverb., Hexaacetylverb. *C. Liebermann, P. Höring, F. Wiedermann* 1 154.

$C_{21}H_{21}O_5N$ β-Homochelidonin, Isolir. aus Bocconia (Macleya) cordata, Eig., Anal., Trenn. von Protopin, Chelerythrin u. Sanguinarin *P. Murrill, J. O. Schlotterbeck* 3 2803.

$C_{21}H_{22}O_2N_2$ Strychnin, Bezieh. zum inneren Anhydrid d. α-Tetrahydrochinolyl-propionsäure, Constitut. *W. Koenigs* 1 226; Bild., Eig. d. Glucuronats *C. Neuberg* 3 3321; Einw. von Glycerin-α-chlorhydrin *A. Bienenthal* 3 3504.

$C_{21}H_{23}O_5N$ β-Homochelidonin, s. $C_{21}H_{21}O_5N$.

$C_{21}H_{25}O_3N_3$ *i*-Nitroso-methylchinotoxin, Bild., Eig., Anal. d. Jodmethylats *W. v. Miller, G. Rohde, E. Fussenegger* 3 3236.

$C_{21}H_{25}O_6N$ Papaverin-methylhydroxyd. — Jodid, Eig., Ueberf. in *d,l*-Laudanosin *A. Pictet, B. Athanescu* 2 2347.

$C_{21}H_{26}O_2N_2$ Methyl-chinin, Bild. aus Chinotoxin, Jodmethylat, *i*-Nitrosoverb. *W. v. Miller, G. Rohde, E. Fussenegger* 3 3233.

$C_{21}H_{27}O_3N_3$ *i*-Nitrosomethylcinchonin-methylhydroxyd. — Jodid, Bild., Eig., Anal. *W. v. Miller, G. Rohde, J. Brunner* 3 3226.

$C_{21}H_{27}O_4N$ *d*-Laudanosin, Bild. aus d. *d,l*-Verb., Eig., Ident. mit Opium-Laudanosin *A. Pictet, B. Athanescu* 2 2350.

l-Laudanosin, Bild. aus d. *d,l*-Verb., Eig., chinasaures Salz *A. Pictet, B. Athanescu* 2 2350.

N-Methyl-tetrahydropapaverin (*d,l*-Laudanosin), Bild., Eig., Anal., Salze, Jod-Methylat u. -Aethylat, Spalt., physiolog. Verh. *A. Pictet, B. Athanescu* 2 2347.

$C_{21}H_{27}O_4N_3$ *i*-Nitrosochinotoxin-methylhydroxyd. — Jodid, Bild., Eig., Anal., Einw. von Na-Aethylat *W. v. Miller, G. Rohde, E. Fussenegger* 3 3236.

$C_{21}H_{34}O_9N_6$ Amphopepton s. Sachregister.

Säure $C_{21}H_{34}O_9N_6$, Bild. bei d. Einw. von Pepsin auf Fibrin u. Pepton, Eig. *M. Siegfried* 3 3568.

$C_{21}H_{36}O_{10}N_6$ Säure $C_{21}H_{36}O_{10}N_6$, Bild. bei d. Einw. von Pepsin auf Pepton u. Fibrin, Eig. *M. Siegfried* 3 3568.

21 IV

$C_{21}H_{15}O_4NS$ Anthrachinon-β-sulfosäure-methylanilid, Bild., Eig., Anal. *O. Hinsberg* 3 3529.

$C_{21}H_{23}O_4NS$ Anthrachinon-β-sulfosäure-*n*-heptylamid, Bild., Eig., Anal. *O. Hinsberg* 3 3529.

$C_{21}H_{21}ON_3P$ Orthophosphorsäure-*p*-toluid, Bild., Eig., Anal., Bromir. *W. Autenrieth, P. Rudolph* 2 2106.

$C_{21}H_{24}N_3SP$ Orthosulfophosphorsäure-p-toluid, Bild., Eig., Anal. *W. Autenrieth, P. Rudolph* 2 2114.

$C_{21}H_{27}ON_3S$ Valeryl-leukomethylenblau, Bild., Eig. *G. Cohn* 2 1568.

21 V

$C_{21}H_{20}ON_3Br_3P$ Orthophosphorsäure-monobrom-*p*-toluid, Bild., Eig., Anal. *W. Autenrieth, P. Rudolph* 2 2106.

C_{22}-Gruppe.

$C_{22}H_{20}O_6$ Ononetin, Bild., Eig., Anal., chem. Natur *F. v. Hemmelmayr* 3 3539.

$C_{22}H_{22}O_{13}$ Carminsäure, Reindarst., Formel, Ag-, Aethylamin-, Benzylamin-Salz, Hexabenzoylverb., Einw. von Brom, Nachweis einer Carboxylgruppe, Ueberf. in α- u. β-Bromcarmin *C. Liebermann, P. Höring, F. Wiedermann* 1 149.

$C_{22}H_{22}N_4$ Benzylidenamino-di-*o*-tolyl-guanidin, Bild., Eig., Anal. *M. Busch, P. Bauer* 1 1071.

Benzylidenamino-di-*p*-tolyl-guanidin, Bild., Eig., Anal. *M. Busch, P. Bauer* 1 1072.

$C_{22}H_{29}N$ Pyridinbase $C_{22}H_{29}N$, Isolir. aus russ. Erdöl, Eig., Anal. d. Pt-Salzes *G. W. Chlopin* 3 2839.

$C_{22}H_{30}N_2$ *ditert.* *i*-Valeraldehydanilin, Constitut., Reduct., Anlager. von Blausäure *A. Eibner, G. Purucker* 3 3659.

$C_{22}H_{32}N_2$ *symm.* Di-*i*-butyl-dianilino-äthan, Bild., Eig., Einw. von Aethylenbromid u. Benzaldehyd *A. Eibner, G. Purucker* 3 3660.

$C_{22}H_{38}O_3$ ω-Undecylensäureanhydrid, Bild., Eig., Anal., Tetrabromid *F. Krafft, F. Tritschler* 3 3580.

$C_{22}H_{40}O_{21}$ Oxybassorin, Bild., Eig., Anal., Salze *A. Hilger, W. E. Dreyfus* 1 1185.

$C_{22}H_{41}N$ Brassidinsäurenitril, Bild., Eig., Anal., Reduct. *F. Krafft, F. Tritschler* 3 3584.

$C_{22}H_{42}O_2$ Brassidinsäure, Einw. d. Caro'schen Reag. *A. Albitzky* 3 2910; Einw. von Wasser auf d. Heptylaminsalz *F. Krafft, R. Funcke* 3 3210; Bild., Eig. d. Chlorids u. Amids, Nitril. *F. Krafft, F. Tritschler* 3 3584.

Erucasäure, Einw. d. Caro'schen Reag. *A. Albitzky* 3 2910; Einw. von Wasser auf d. Heptylaminsalz *F. Krafft, R. Funcke* 3 3210.

$C_{22}H_{44}O_4$ Dioxy-behensäure (vom Schmp. 99—100°), Bild. bei d. Einw. d. Caro'schen Reag. auf Erucasäure *A. Albitzky* 3 2910.

Dioxy-behensäure (vom Schmp. 131—133°), Bild. bei d. Einw. d. Caro'schen Reag. auf Brassidinsäure *A. Albitzky* 3 2910.

$C_{22}H_{45}N$ Brassidinamin, Bild., Eig., Anal., Salze, Benzoylverb. *F. Krafft, F. Tritschler* 3 3584.

22 III

$C_{22}H_{14}ON_2$ Rosindon, Constitut. d. — u. seiner Salze *A. Hantzsch, G. Osswald* 1 290; Bild. aus Thiorosindon *O. Fischer, E. Hepp* 2 1493; Bild. d. Oxims aus Thiorosindon *W. Dilthey* 3 3358 Anm.

i-Rosindon, Ueberf. in d. Chlorid u. Rückbild. aus Letzt. — Oxim, Bild., Eig., Anal., Constitut., Verh. gg. alkoh. Kali *O. Fischer, E. Hepp* 2 1490, 1494.

$C_{22}H_{14}O_2N_2$ Oxy-6-rosindon (Naphtosafranol), Bild. aus *i*-Rosindonoxim *O. Fischer, E. Hepp* 2 1490.

$C_{22}H_{14}N_2S$ Thiorosindon, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Rosindulin u. Rosindon *O. Fischer, E. Hepp* 2 1492; Ueberf. in Rosindon-Oxim *W. Dilthey* 3 3358 Anm.

$C_{22}H_{15}ON_3$ Amino-5-rosindon, Bild., Eig., Anal., Acetylverb., Einw. von $POCl_3 + PCl_5$ auf Letzt. *F. Kehrmann, G. Barche* 3 3071.

Amino-7-rosindon, Bild. aus Amino-5-oxy-2-naphtochinon-1.4 u. Amino-7-phenyl-naphtophenazoniumchlorid (*i*-Rosindulin No. 9), Eig., Anal. d. Acetylverb. *F. Kehrmann, G. Steiner* 3 3283.

Amino-8-rosindon. — Acetylverb., Bild., Eig., Anal., Einw. von Methylsulfat *F. Kehrmann, M. Silberstein* 3 3303
Amino-9-rosindon, Bildd., Eig., Anal. d. Acetylverb. *F. Kehrmann, G. Steiner* 3 3290.
i-Rosindon-oxim, Bild., Eig., Anal., Constitut., Verh. gg. alkoh. Kali *O. Fischer, E. Hepp* 2 1490.

$C_{22}H_{13}O_3N_3$ Nitro-2-phenyl-naphtophenazoniumhydroxyd, Einw. von Ammoniak u. Aminen *F. Kehrmann, C. Valencien* 1 406.
Nitro-6-phenyl-*i*-naphtophenazoniumhydroxyd. — Nitrat, Bild., Eig., Anal., Reduct. *F. Kehrmann, G. Steiner* 3 3277.
Nitro-8-phenyl-*i*-naphtophenazoniumhydroxyd. — Nitrat, Bild., Eig. *F. Kehrmann, G. Steiner* 3 3278.

$C_{22}H_{16}ON_2$ Naphtindon (Dinaphtoaposafranon), Einw. von PCl_5 *O. Fischer, E. Hepp* 2 1497.
N-Phenyl-naphtophenazoniumhydroxyd, Bild. von Salzen d. — aus d. Amino-9-Verb. (*i*-Rosindulin No. 11) *F. Kehrmann, H. Wolff* 2 1548.
N-Phenyl-*i*-naphtophenazoniumhydroxyd, Bild. von Salzen d. — aus d. Amino-6-Verb. (*i*-Rosindulin No. 10) *F. Kehrmann, H. Wolff* 2 1548. — Nitrat, Nitrir. *F. Kehrmann, G. Steiner* 3 3276.

$C_{22}H_{16}O_3N_4$ Nitro-2-rosindulin, Bild. aus Nitro-2-phenyl-naphtophenazoniumchlorid *F. Kehrmann, C. Valencien* 1 406.

$C_{22}H_{17}ON_3$ Amino-2-phenyl-naphtophenazoniumhydroxyd, Einw. von Aminen auf Salze d. —; Existenz zweier isom. Formen d. Salze d. —; Constitut. ders.; Acetylverb. *F. Kehrmann, C. Valencien* 1 407.
Amino-3-phenyl-naphtophenazoniumhydroxyd (*i*-Rosindulin), Condensat. mit *p,p'*-Tetramethyldiaminobenzhydrol *R. Möhlau, W. Schaposchnikoff* 1 802.
Amino-6-phenyl-naphtophenazoniumhydroxyd. — Chlorid (Rosindulin), Constitut., Leitfähigk. d. Base u. d. Chlorhydrats *A. Hantzsch, G. Oswald* 1 289, 311; Verh. gg. *p,p'*-Tetramethyldiamino-benzhydrol *R. Möhlau, W. Schaposchnikoff* 1 801; Bild. aus Thiorosindon *O. Fischer, E. Hepp* 2 1493; 10. u. 11. Isomeres d. — (Amino-6-*N*-phenyl-*i*-naphtophenazoniumchlorid u. Amino-9-*N*-phenyl-naphtophenazoniumchlorid) *F. Kehrmann, H. Wolff* 2 1543; 12. Isom. d. — (Amino-8-phenyl-*i*-naphtophenazoniumbromid) *F. Kehrmann, G. Steiner* 3 3276; vgl. auch *F. Kehrmann, A. Denk* 3 3299; 13. Isom. d. — (Amino-8-phenylnaphtophenazoniumbromid) *F. Kehrmann, M. Silberstein* 3 3300.
Amino-6-*N*-phenyl-*i*-naphtophenazoniumhydroxyd. — Bromid (*i*-Rosindulin No. 10), Bild., Eig., Anal., Chromat, Acetylverb. u. Salze ders., Ueberf. in *N*

Phenyl-*i*-naphtophenazoniumsalze *F. Kehrmann, H. Wolff* 2 1546; Bild. aus Nitro-6-phenyl-*i*-naphtophenazoniumnitrat, Eig. *F. Kehrmann, G. Steiner* 3 3277.

Amino-7-phenylnaphtophenazoniumhydroxyd. — Chlorid, Erkenn. d. *i*-Rosindulins No. 9 (von Kehrmann u. Filatoff) als — *F. Kehrmann, G. Steiner* 3 3280; Bild. d. Acetylverb. aus Acetamino-5-naphtochinon-1.2 + Phenyl-*o*-phenylendiamin, Eig., Verseif. ders. *F. Kehrmann, A. Denk* 3 3299.

Amino-8-phenyl-naphtophenazoniumhydroxyd. — Bromid (*i*-Rosindulin No. 13), Bild., Eig., Acetylverb. d. Chlorids *F. Kehrmann, M. Silberstein* 3 3306.

Amino-8-phenyl-*i*-naphtophenazoniumhydroxyd. — Bromid (*i*-Rosindulin No. 12), Bild. aus Nitro-8-phenyl-*i*-naphtophenazoniumnitrat, Eig., Anal., Dichromat, Acetylverb. u. Pt-Salz ders. *F. Kehrmann, G. Steiner* 3 3278; Bild. d. Acetylverb. aus Acetamino-5-naphtochinon-1.2 + Phenyl-*o*-phenylendiamin, Eig., Verseif. ders. *F. Kehrmann, A. Denk* 3 3299.

Amino-9-*N*-phenyl-naphtophenazoniumhydroxyd. — Bromid (*i*-Rosindulin No. 11), Bild., Eig., Anal., Acetylverb., Ueberf. in Phenyl-naphtophenazoniumsalze *F. Kehrmann, H. Wolff* 2 1547. — Chlorid d. Acetylverb., Ueberf. in Amino-9-Rosindulin u. -Rosindon *F. Kehrmann, G. Steiner* 3 3290.

$C_{22}H_{18}ON_4$ Diamino-6.8-phenyl-naphtophenazoniumhydroxyd. — Acetylverb.-8 d. Bromids (Acetamino-8-rosindulinbromid), Bild., Eig., Anal. d. Dichromats, Ueberf. in Acetamino-8-phenylnaphtophenazoniumchlorid *F. Kehrmann, M. Silberstein* 3 3305.

Diamino-6.9-phenylnaphtophenazoniumhydroxyd. — Chlorid (Amino-9-rosindulin), Bild. aus Diamino-4.7-naphtochinon-1.2 + Phenyl-*o*-phenylendiamin u. aus Acetamino-9-phenylnaphtophenazoniumchlorid, Eig., Anal. d. Acetylverb., Dichromat *F. Kehrmann, G. Steiner* 3 3289.

$C_{22}H_{18}O_4N_2$ *o*-Carboxybenzal-Phenyl-*o*-oxyphenyl-acethydrazid, Bild., Eig., Anal. *J. Wedel* 1 768.

$C_{22}H_{19}O_2N$ *symm.* Dibenzoyl-anilinoäthan (Anilino-diphenacyl), Bild., Eig., Anal. *C. Paal, H. Schulze* 3 3799.

$C_{22}H_{20}O_3N_4$ Dibenzalverb. d. Furyl-bernsteinsäuredihydrazids Bild., Eig., Anal. *S. S. Sandelin* 1 489.

$C_{22}H_{20}O_8N_2$ *p*-Phenylen-bis-Dimethyl-2.5-pyrrol-dicarbonsäure-3.4. — Tetraäthylester, Bild., Eig., Anal. *C. Bülow* 2 2367.

$C_{22}H_{20}O_{13}Br_2$ Dibrom-carminsäure. — Bromhydrat, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Decarboxy-dibromcarminsäure *C. Liebermann, P. Höring, F. Wiedermann* 1 152.

$C_{22}H_{31}ON$ Dibenzal-tropinon, Bild. aus Oxymethylentropinon *R. Willstätter, F. Iglauer* 1 863.

$C_{22}H_{21}O_{13}Br_3$ Dibromcarminsäure-hydrobromid, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Decarboxydibromcarminsäure *C. Liebermann, P. Höring, F. Wiedermann* 1 152.

$C_{22}H_{22}ON_4$ *o*-Oxybenzylidenamino-di-*p*-tolyl-guanidin, Bild., Eig., Anal. *M. Busch, P. Bauer* 1 1072.

$C_{22}H_{23}N_5S$ Thiocarbanilinoamino-di-*p*-tolyl-guanidin, Bild., Eig., Anal. *M. Busch, P. Bauer* 1 1073.

$C_{22}H_{28}O_4N_2$ *i*-Nitroso-methylchinotoxin-methylhydroxyd. — Jodid, Bild., Eig., Anal. *W. v. Miller, G. Rohde, E. Fussenegger* 3 3236.

$C_{22}H_{30}O_2N_2$ Aspidospermin, Verh. gg. Ueberchlorsäure *C. Häussermann, A. Sigel* 3 3598.

$C_{22}H_{30}O_3N_2$ Methylchinin-methylhydroxyd. — Jodid, Bild. aus Chinotoxin u. Methylchinin, Eig., Anal. *W. v. Miller, G. Rohde, E. Fussenegger* 3 3233.

$C_{22}H_{31}O_5N$ *N*-Methyl-tetrahydropapaverin-methylhydroxyd. — Jodid (*d, l*-Laudanosin-jodmethylat), Bild., Eig., Anal. *A. Pictet, B. Athanescu* 2 2349.

$C_{22}H_{34}O_{13}N_{10}$ Verb. $C_{22}H_{34}O_{13}N_{10}$, Bild. aus Glykocoll, Eig., Anal., Spalt. dch. Salzsäure *L. Balbiano, D. Trasciatti* 2 2824.

$C_{22}H_{38}O_3Br_4$ α-Undecylensäureanhydrid-tetrabromid, Bild., Eig., Anal. *F. Krafft, F. Tritschler* 3 3581.

22 IV

$C_{22}H_{13}ON_2Cl$ Chlor-3-rosindon, Bild. aus *i*-Rosindonchlorid, Eig., Anal. *O. Fischer, E. Hepp* 2 1495.

$C_{22}H_{15}ON_2Cl$ Chlor-3-*N*-phenyl-naphtophenazoniumhydroxyd. — Chlorid (*i*-Rosindonchlorid), Bild., Eig., Doppelsalze, Anal. d. Rhodanids, Ueberf. in *i*-Rosindon u. Chlor-3-rosindon, Einw. von Anilin u. *p*-Toluidin *O. Fischer, E. Hepp* 2 1494.

Chlor-6-*N*-phenyl-naphtophenazoniumhydroxyd. — Chlorid (Rosindonchlorid), Leitfähigk. d. — u. Bromids *A. Hantzsch, G. Oswald* 1 312; Einw. von KSH u. Aethylmercaptanquecksilber *O. Fischer, E. Hepp* 2 1492.

$C_{22}H_{16}ON_2Cl$ Amino-5-chlor-6-*N*-phenyl-naphtophenazoniumhydroxyd. — Acetylverb. d. Chlorids u. Bromids, Bild., Eig., Anal., Pt-Salz, Einw. von Anilin *F. Kehrmann, G. Barche* 3 3073.

$C_{22}H_{20}N_4Cl_3Cr$ Additionsprod. aus Trichlor-tripyridin-chrom u. Benzonitril, Bild., Eig., Anal. *P. Pfeiffer* 2 2690.

C_{23}-Gruppe.

$C_{23}H_{18}$ *polymer.* Benzyl-benzylideninden, Bild., Eig., Anal. *J. Thiele* 3 3398.

23 II

$C_{23}H_{16}O_3$ β-*o*-Tolyl-β-benzoyl-α,γ-diketohydrinden, Bild., Eig., Anal. *P. Goldberg* 3 2821.

$C_{23}H_{17}Cl$ Chlorbenzyl-benzylidenindon, Bildd., Eig., Anal., Ident. d. Acetoxybenzyl-benzylidenindons von Marckwald mit —, Reduct. *J. Thiele* 3 3397.

$C_{23}H_{18}O$ Oxybenzyl-benzylidenindon, Bild., Eig., Anal., Mol.-Gew., Erkenn. d. Oxybenzyl-indons von Marckwald als —, Einw. von Acetylchlorid u. PCl_5 *J. Thiele* 3 3396.

$C_{23}H_{18}O_2$ *β*-Benzyl-*β*-*o*-tolyl-*α*,*γ*-diketohydrinden, Bild., Eig., Anal. *P. Goldberg* 3 2821.

$C_{23}H_{18}N_4$ II-Phenyl-III-*α*-naphtyl-formazylbenzol, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Phenyl-naphtotriazin *F. Fichter, E. Schiess* 1 751.

III-Phenyl-II-*α*-naphtyl-formazylbenzol, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Phenyl-naphtotriazin *F. Fichter, E. Schiess* 1 752.

$C_{23}H_{20}O_8$ Benzal-di-gallacetophenon, Bild., Eig., Anal., Hexaacetylverb. *J. Blumstein, St. v. Kostanecki* 2 1482.

$C_{23}H_{24}O_{10}$ Glucoseverb. d. Oxy-3-dimethoxy-1.4'-flavons (Apigenin-dimethyläthers), Bild., Eig., Anal., Spalt. *E. Vongerichten* 3 2909.

$C_{23}H_{25}N_3$ Phenylauramin, Ueberf. d. Cyanids in d. Rhodanid *A. Stock* 1 320.

$C_{23}H_{31}N_3$ Phenyl-*α*-Anilino-*i*-valeryl-*α*-Cyan-*i*-valeryl-Amin, Bild., Eig., Anal., Reduct., Spalt. *A. Eibner, G. Purucker* 3 3664.

$C_{23}H_{34}O$ Benzoyl-tetradecyl-acetylen, Bild., Eig. *F. Krafft, G. Heizmann* 3 3590.

$C_{23}H_{38}O_2$ *π*-Phenyl-heptadecylensäure, Bild., Eig., Anal., Ag-Salz *F. Krafft, W. Rosiny* 3 3578.

23 III

$C_{23}H_{16}ON_2$ *N*-*o*-Tolyl-*i*-rosindon, Bild., Eig., Anal., Oxim, Ueberf. in d. Chlorid. — Vgl. a. u. $C_{23}H_{18}O_2N_2$, Oxy-3-*N*-*o*-tolyl-naphtophenazoniumhydroxyd *O. Fischer, E. Hepp* 2 1490.

$C_{23}H_{17}ON_3$ *N*-*o*-Tolyl-*i*-rosindonoxim, Bild., Eig., Anal. d. Chlorhydrats u. Au-Doppelsalzes *O. Fischer, E. Hepp* 2 1491.

$C_{23}H_{18}O_2N_2$ Oxy-3-*N*-*o*-tolyl-naphtophenazoniumhydroxyd, Bild., Eig., Anal. von Salzen d. — Vgl. a. u. $C_{23}H_{16}ON_2$, *N*-*o*-Tolyl-*i*-rosindon *O. Fischer, E. Hepp* 2 1490.

$C_{23}H_{19}O_2N_3$ Amino-3-methoxy-6-phenylnaphtophenazoniumhydroxyd. — Acetylverb.-3 d. Methylsulfats, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Acetamino-3-rosindulinbromid *F. Kehrmann, M. Silberstein* 3 3304.

$C_{23}H_{21}O_2N_5$ Dibenzal-*α*,*α'*-lutidin-*β*,*β'*-dicarbonsäuredihydrazid, Bild., Eig., Anal. *E. Mohr* 1 1117.

$C_{23}H_{23}O_2N$ Citryl-*β*-naphtocinchoninsäure, Bild. aus Citral *b*, Eig. *F. Tiemann, M. Kerschbaum* 1 881.

$C_{23}H_{26}ON_2$ *pp'*-Tetramethyldiamino-triphenylcarbinol (Malachitgrün), Constitut. d. — u. seiner Salze *A. Hantzsch,*

G. Osswald 1 284; Aetherificir. dch. Alkohole, Darst. d. Methyl-, Aethyl- u. Benzyl-Aethers *O. Fischer* 3 3356.

$C_{23}H_{26}O_4N_2$ Brucin, Bild., Eig., Anal. d. Glucuronats *C. Neuberg* 3 3321.

$C_{23}H_{30}O_8N_4$ Galactoarabinose-osazon, Bild., Eig., Anal. *O. Ruff, G. Ollendorff* 2 1807.

$C_{23}H_{33}O_5N$ *N*-Methyl-tetrahydropapaverin-äthylhydroxyd. — Jodid (*d,l*-Laudanosin-jodäthylat), Bild., Eig. *A. Pictet, B. Athanescu* 2 2349.

$C_{23}H_{44}N_2S$ Di-undecenyl-thioharnstoff, Bild., Eig. *F. Krafft, F. Tritschler* 3 3582.

23 IV

$C_{23}H_{17}ON_2Cl$ Chlor-3-*N*-*o*-tolyl-naphtophenazoniumhydroxyd. — Chlorid (*N*-*o*-Tolyl-*i*-rosindonchlorid), Bild., Eig., Pt- u. Au-Salz *O. Fischer, E. Hepp* 2 1492.

C_{24}-Gruppe.

$C_{24}H_{18}$ Triphenyl-1.3.5-benzol, Mol.-Gew. *W. Manthey* 3 3085.

24 II

$C_{24}H_{18}O_9$ Anhydro-Methyl-1-methoxy-3-diketohydrinden-carbonsäure-4, Bild., Eig., Anal., Monomethyl- u. Dimethyl-Ester *J. Landau* 2 2450.

$C_{24}H_{18}N_4$ Anilino-2-aposafranin, Bild. aus Anilino-2-phenosafranin, Eig., Anal., Reduct. *O. Fischer, E. Hepp* 2 1503.

Tri-*p*-cyanbenzyl-amin, Bild., Eig., Anal. d. Chlorhydrats *N. Moses* 2 2629.

$C_{24}H_{19}N_5$ Anilino-2-phenosafranin, Bild., Eig., Anal. — Vgl. a. u. $C_{24}H_{21}ON_5$, Diamino-3.6-anilino-2-*N*-phenylphenazoniumhydroxyd *O. Fischer, E. Hepp* 2 1502.

$C_{24}H_{30}O_2$ Ketoxy-triphenyl-tetrahydrobenzol. — Oxim, Bild., Eig., Anal. d. Doppelverbb. mit Aethylalkohol, Glycerin, Essigsäure, Anilin u. Aceton *P. Petrenko-Kritschenko* 1 855.

$C_{24}H_{20}N_8$ Bisdiazobenzol-diphenyltetrazon, Bild., Eig. *A. Wohl, H. Schiff* 2 2749.

$C_{24}H_{21}N_3$ *p*-Kyatolin, Bild. aus Toluol, Bromcyan u. $AlCl_3$, Eig., Anal., Ueberf. in *p*-Toluylsäure *R. Scholl, W. Nörr* 1 1055.

$C_{24}H_{25}N_3$ Tetramethyldiamino-triphenylmethan-carbonsäure-nitril (Malachitgrün-leukocyanid), Bild., Eig., Anal. *A. Hantzsch, G. Osswald* 1 307.

$C_{24}H_{26}N_4$ Tetramethyldiaminodiphenyl-anilino-methan-carbonsäurenitril (Phenylauramin-leukocyanid), Eig., Ueberf. in Phenylauraminrhodanid *A. Stock* 1 320.

$C_{24}H_{27}N_3$ Methyl-phenylauramin, Bild., Eig., Anal. d. Rhodanats u. Hydrocyanids *A. Stock* 1 318.

$C_{24}H_{30}O_5$ Verb. $C_{24}H_{30}O_5$ (aus Strophantidin), Erkenn. als Anhydro-strophantidinsäurelacton *F. Feist* 2 2072, 2085.

$C_{24}H_{34}N_2$ Di-*i*-butyl-2.3-diphenyl-1.4-piperazin, Bild., Eig., Anal. *A. Eibner, G. Purucker* 3 3661.

ditert. *i*-Valeraldehyd-*p*-toluidin, Reduct. *A. Eibner, G. Purucker* 3 3662.

$C_{24}H_{36}N_2$ *symm.* Di-*i*-butyl-di-*p*-toluidino-äthan, Bild., Eig., Anal. d. Chlorhydrats, d. Diacetyl-, Monobenzoyl- u. Dinitroso-Verb., Einw. von Benzaldehyd *A. Eibner, G. Purucker* 3 3662.

$C_{24}H_{42}O_6$ Verb. $C_{24}H_{42}O_6$, Bild. aus Anhydro-strophantidinsäurelacton Eig., Anal. *F. Feist* 2 2086.

$C_{24}H_{40}O_3$ *n*-Laurinsäureanhydrid, Bild., Eig., Anal. *F. Krafft, W. Rosiny* 3 3577.

24 III

$C_{24}H_{12}O_{10}Cl_2$ Bis-Chlor-6-indon-7-malonsäure-5. — Tetraäthylester, Bild., Eig., Anal. *Th. Lanser, F. Wiedermann* 2 2419.

$C_{24}H_{13}O_3Cl$ Chlor-3-naphtochinon-1.2-desoxybenzoin-4, Bild., Eig., Anal. *H. Hirsch* 2 2417.

$C_{24}H_{16}N_8Br_4$ Bis-brom-4-diazobenzol-di-brom-4-phenyltetrazon, Bild., Eig., Anal. *A. Wohl, H. Schiff* 2 2751.

$C_{24}H_{18}N_8Br_2$ Bis-brom-4-diazobenzol-diphenyltetrazon, Bild., Eig., Anal. *A. Wohl, H. Schiff* 2 2750.

$C_{21}H_{19}O_{14}N_{11}$ *α*-Naphtylamin-Methyl-pikryl-nitrosamin, Bild., Eig., Anal., Mol.-Gew., Dissociat., Ueberf. in Pikryl-*α*-naphtylamin *E. Bamberger, J. Müller* 1 104.

$C_{24}H_{20}ON_4$ Amino-3-anilino-2-*N*-phenyl-phenazoniumhydroxyd. — Anhydrid (Anilino-2-aposafranin) vgl. u. $C_{24}H_{18}N_4$.

$C_{24}H_{21}ON_5$ Diamino-3.6-anilino-2-*N*-phenyl-phenazoniumhydroxyd, Bild., Eig., Anal. von Salzen, Entamidir. — Vgl. a. u. $C_{24}H_{19}N_5$, Anilino-2-phenosafranin *O. Fischer, E. Hepp* 2 1502.

$C_{24}H_{22}ON_4$ Amino-2-dimethylamino-3-phenyl-naphtophenazoniumhydroxyd, Bild., Eig., Anal. von Salzen *F. Kehrmann, C. Valencien* 1 407.

$C_{24}H_{28}ON_2$ *p,p'*-Tetramethyldiamino-diphenylcarbinol-methyläther, Bild., Eig., Anal. *O. Fischer* 3 3356.

$C_{24}H_{28}O_8N_2$ Cotarninhyperoxyd, Bild., Eig., Anal., Constitut., Einw. von Jodmethyl u. Essigsäureanhydrid *M. Freund, H. Preuss* 1 385.

$C_{24}H_{30}O_6N_2$ *β,γ*-Dioxypropyl-strychniniumhydroxyd, Bild., Eig., Anal. von Salzen *A. Bienenthal* 3 3504.

$C_{24}H_{32}O_9N_2$ Galactoarabinose-phenylbenzylhydrazon, Bild., Eig., Anal. *O. Ruff, G. Ollendorff* 2 1807.

$C_{24}H_{34}O_2N_4$ *symm.* Di-*i*-butyl-di-nitroso-*p'*-toluidino-äthan, Bild., Eig., Anal. *A. Eibner, G. Purucker* 3 3662.

24 IV

$C_{24}H_{13}O_{12}N_7Cl_2$ Verb. $C_{24}H_{13}O_{12}N_7Cl_2$ (aus Carbazol u. Pikrylchlorid), Bild., Eig., Anal. *E. Wedekind* 1 434.

$C_{24}H_{15}O_{12}N_7Cl_2$ Verb. $C_{24}H_{15}O_{12}N_7Cl_2$ (aus Diphenylamin u. Pikrylchlorid), Bild., Eig., Anal. *E. Wedekind* 1 434.

$C_{24}H_{20}ON_2S$ Thioäthyl-6-*N*-phenyl-naphtophenazoniumhydroxyd. — $HgCl_2$-Doppelsalz d. Chlorids, Bild., Eig., Anal. *O. Fischer, E. Hepp* 2 1493.

$C_{24}H_{21}O_5N_3S$ Amino-8-methoxy-6-phenyl-naphtophenazoniummethylsulfat. — Acetylverb. 8, Bild., Eig., Ueberf. in Acetamino-8-rosindulinbromid *F. Kehrmann, M. Silberstein* 3 3304.

$C_{24}H_{23}O_2N_3S$ Anisyl-leukomethylenblau, Bild., Eig. *G. Cohn* 2 1563.

$C_{24}H_{27}O_{10}N_6P$ Orthophosphorsäure-nitro-*p*-phenetidid, Bild., Eig., Anal. *W. Autenrieth, P. Rudolph* 2 2110.

$C_{24}H_{28}O_6N_2S$ Cotarninsulfid, Bild., Eig., Anal., Constitut. *M. Freund, H. Preuss* 1 382, 387.

$C_{24}H_{30}O_4N_3P$ Orthophosphorsäure-*p*-phenetidid, Bild., Eig., Anal., Nitrir. *W. Autenrieth, P. Rudolph* 2 2109.

24 V

$C_{24}H_{30}O_3N_3SP$ Orthosulfophosphorsäure-*p*-phenetidid, Bild., Eig., Anal. *W. Autenrieth, P. Rudolph* 2 2114.

C_{25}-Gruppe.

$C_{25}H_{14}O_5$ Verb. $C_{25}H_{14}O_5$ (von Roser u. Haselhoff, aus Dichlor-5,6-indonmalonsäureester-7), Constitut. *Th. Lanser, F. Wiedermann* 2 2420.

$C_{25}H_{19}N_3$ *p*-Tolyl-aposafranin, Bild., Eig., Anal. — Vgl. auch unt. $C_{25}H_{21}ON_3$, *p*-Toluidino-*N*-phenyl-phenazoniumhydroxyd *O. Fischer, E. Hepp* 2 1488.

$C_{25}H_{20}O_6$ Benzal-bis-benzoylessigsäure. — Diäthylester, Verh. gg. Na-Aethylat u. alkoh. Kali *D. Vorländer* 3 3185.

$C_{25}H_{21}N_3$ Tetraphenyl-guanidin, Darst., Eig. *J. v. Braun* 2 2724.

$C_{25}H_{28}N_4$ Tetramethyldiaminodiphenyl-methylanilino-methancarbonsäurenitril (Methyl-phenyl-auraminleukocyanid), Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Methyl-phenyl-auramin-Hydrocyanid u. -Rhodanid *A. Stock* 1 319.

25 III

$C_{25}H_{21}ON_3$ *p*-Toluidino-3-*N*-phenyl-phenazoniumhydroxyd, Bild., Eig., Anal. von Salzen u. Doppelsalzen. — Vgl. a. unt. $C_{25}H_{19}N_3$, *p*-Tolyl-aposafranin *O. Fischer, E. Hepp* 2 1488.

$C_{25}H_{22}O_3N_4$ Furfural-4-bis-Methyl-3-phenyl-1-pyrazolon-5, Bild., Eig., Anal. *J. Tambor* 1 871.

$C_{25}H_{30}ON_2$ *p,p'*-Tetramethyldiamino-triphenylcarbinol-äthyläther, Bild., Eig. *O. Fischer* 3 3356.

$C_{25}H_{31}ON_3$ Hexamethyltriamino-triphenylcarbinol (Krystallviolet), Constitut. d. — u. seiner Salze, Leitfähigk. d. Chlorhydrats u. d. Base *A. Hantzsch, G. Osswald* 1 284, 299. — Tribromhydrat d. Leukohydrats, Bild.,

Eig., Anal., Umwandl. in d. Tribromhydrat des Krystallvioletts, Leitfähigk. *A. Hantzsch* 1 753.

$C_{25}H_{42}N_2S$ Phenyl-elaïdin-thioharnstoff, Bild., Eig., Anal. *F. Krafft, F. Tritschler* 3 3584.

25 IV

$C_{25}H_{28}O_2N_4S$ *p*-Dimethylamino-phenylimid d. *p,p'*-Tetramethyldiamino-diphenylmethansulfons, Bild., Eig., Ueberf. in *p,p'*-Tetramethyldiamino-benzophenonsulfon *F. Sachs* 1 965.

25 V

$C_{25}H_{36}O_3N_2Cl_6Pt_2$ Cinchonin-platosemiallylalkoholchlorid, Bild., Eig., Anal. *E. Bülmann* 2 2200.

C_{26}-Gruppe.

$C_{26}H_{16}O_3$ Diindon-acetophenon, Bild., Eig., Anal. *S. Schlossberg* 2 2431.

$C_{26}H_{32}O_2$ Benzpinakon, Bild. aus Benzophenon u. Alkohol im Sonnenlicht, Eig., Anal. *G. Ciamician, P. Silber* 3 2912.

$C_{26}H_{22}N_4$ Glykolaldehyd-diphenylosazon, Bild., Eig., Anal. *A. Wohl, C. Neuberg* 3 3107.

$C_{26}H_{23}N_5$ Tetraphenyl-biguanid, Bild., Eig., Anal. d. Pt-Salzes *J. v. Braun* 2 2725.

$C_{26}H_{24}N_8$ Bis-diazobenzol-di-*p*-tolyltetrazon, Bild., Eig., Anal. *A. Wohl, H. Schiff* 2 2752.

Bis-diazo-*p*-toluol-diphenyltetrazon, Bild., Eig., Anal. *A. Wohl, H. Schiff* 2 2751.

$C_{26}H_{30}N_4$ Hexamethyltriamino-triphenylmethan-carbonsäurenitril (Krystallviolet-leukocyanid), Bild., Eig., Anal., Trichlorhydrat, $HgCl_2$-Doppelsalz, Polyjodid *A. Hantzsch, G. Osswald* 1 306.

$C_{26}H_{38}O_6$ Verb. $C_{26}H_{38}O_6$, Bild. aus Strophantidinsäurelacton u. Anhydrostrophantidinsäurelacton, Eig., Anal., Mol.-Gew. *F. Feist* 2 2087.

$C_{26}H_{38}O_7$ Strophantidin, Aufstell. d. Formel $C_{27}H_{38}O_7$ *F. Feist* 2 2067.

26 III

$C_{26}H_{17}O_3N_3$ Nitro-2-flavindulin, Bild., Eig., Anal. von Salzen d. —, Reduct. zu Amino-2-flavindulin *F. Kehrmann, M. Stoffel* 1 399.

$C_{26}H_{16}ON_2$ Flavindulin, Constitut. d. — u. seiner Salze, Leitfähigk. *A. Hantzsch, G. Osswald* 1 291, 296, 314; Nitro- u. Amino-Derivv. *F. Kehrmann, M. Stoffel* 1 399.

$C_{26}H_{19}ON_3$ Amino-2-flavindulin, Bild., Eig., Anal. von Salzen d. — u. Acetamino-2-flavindulins, Einw. von Ammoniak u. Aminen *F. Kehrmann, M. Stoffel* 1 400.

$C_{26}H_{20}ON_2$ Azoniumbase $C_{26}H_{20}ON_2$ (aus Benzil u. *o*-Aminodiphenylamin), Constitut. *A. Hantzsch, G. Osswald* 1 292.

$C_{26}H_{20}ON_4$ Diamino-2.3-flavindulin, Bild., Eig. *F. Kehrmann, M. Stoffel* 1 402.

$C_{26}H_{21}ON_3$ Benzalverb. d. Diphenyl-β-phenylsemicarbazide, Bild., Eig., Anal. *H. Rupe, H. Labhardt* 1 249.

$C_{26}H_{21}O_3N$ Cyan-triphenyl-*cyclo*-hexanon-carbonsäure. — Aethylester, Bild., Eig., Anal., Constitut. *E. Erlenmeyer jun.* 2 2007.

$C_{26}H_{22}O_2N_8$ Benzol-disazo-1.4-Methyl-3-phenyl-1-pyrazolon-5, Bild., Eig., Anal. *C. Bülow* 1 198.

26 IV

$C_{26}H_{17}ON_2Cl$ Chlor-*N*-phenyl-naphtazoniumhydroxyd. — Chlorid (Naphtindonchlorid), Bild., Eig., Anal., $FeCl_3$-Doppelsalz, Nitrat *O. Fischer, E. Hepp* 2 1497.

$C_{26}H_{18}O_2N_4Br_4$ Benzil-*p,p'*-Dioxy-tetrabrom-phenylosazon, Bild., Eig., Anal. *H. Biltz* 2 2296.

$C_{26}H_{29}ON_4Br$ Chinotoxin-*p*-bromphenylhydrazon, Bild., Eig., Anal. *W. v. Miller, G. Rohde, E. Fussenegger* 3 3229.

C_{27}-Gruppe.

$C_{27}H_{12}O_3$ Tribenzoylenbenzol, Bild. aus Dibrom-5.6-indon-7, Eig., Anal. *Th. Lanser, F. Wiedermann* 2 2423; Bild. aus Anhydrobisdiketohydrinden *J. Landau* 2 2441; Mol.-Gew., Aufstell. d. Formel $C_{18}H_8O_2$ *W. Manthey* 3 3085.

$C_{27}H_{12}O_5$ Anhydro-trisdiketohydrinden (Phtalyldibenzoylenpyron), Bild., Eig., Anal. *C. Liebermann, L. Flatow* 2 2438.

$C_{27}H_{12}O_9$ Trisdioxybenzoylenbenzol, Bild., Eig., Anal., Benzoylverb. *J. Landau* 2 2440.

$C_{27}H_{14}O_6$ Trisdiketohydrinden, Bild., Eig., Anal., K- u. Ba-Salz, Anhydroverb. *C. Liebermann, L. Flatow* 2 2435.

$C_{27}H_{18}O_2$ Verb. $C_{27}H_{18}O_2$, Bild. aus Salicylaldehyd u. β-Naphtol, Eig., Anal. *M. Rogow* 3 3538.

$C_{27}H_{18}O_6$ Triphenyl-trimesinsäure, Aufstell. d. Formel $C_{18}H_{12}O_4$ (s. d.) *W. Manthey* 3 3083.

$C_{27}H_{22}O$ Oxycinnamyl-cinnamylidenindon, Bild., Eig., Anal. *J. Thiele* 3 3399.

$C_{27}H_{27}N_3$ Kyan-*m*-xylin, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Dimethyl-2.4-benzoësäure *R. Scholl, W. Noerr* 1 1056.

Kyan-*o*-xylin, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in *p*-Xylylsäure *R. Scholl, W. Noerr* 1 1055.

$C_{27}H_{28}O_6$ Benzal-di-resacetophenonmonoäthyläther, Bild., Eig., Anal., Diacetylverb. *J. Blumstein, St. v. Kostanecki* 2 1481.

$C_{27}H_{30}O_{15}$ Apiin, Darst. von Apigenin (Trioxy-1.3.4'-flavon) aus — *J. Czajkowski, St. v. Kostanecki, J. Tambor* 2 1995; Aufstell. d. Formel $C_{27}H_{30}O_{15} + H_2O$; Constitut., Anal., Wasser-Bestimm. *E. Vongerichten* 2 2337; Constitut., Alkylir. *ders.* 3 2904.

$C_{27}H_{32}O_{16}$ Apiin s. u. $C_{27}H_{30}O_{15}$.

$C_{27}H_{34}O_5$ Anhydro-strophantidinsäurelacton, Bild., Eig., Anal., Mol.-Gew., Ident. d. Verb. $C_{24}H_{30}O_5$ (B. 31, 539), mit —

Kalischmelze, Bild. d. Verbb. $C_{21}H_{42}O_6$ u. $C_{36}H_{38}O_6$ *F. Feist* 2 2072, 2085.

$C_{27}H_{38}O_7$ Strophantidin, Formel, Unterscheid. von α-Strophantidin *F. Feist* 2 2067; Darst., Eig., krystallograph. Untersuch. (Riva), opt. Verh., Anal.; Mol.-Gew. d. Hydrats; Bild., Eig., Anal., Mol.-Gew. d. Methylalkoholverb.; Eig. d. wasserfreien —, Constitut., Oxydat., Verh. gg. Baryt u. Alkali, Ueberf. in Strophantidinsäurelacton u. Strophantsäure *ders.* 2 2069.

Strophantidinsäurelacton, Bild., Ident. d. Verb. $(C_7H_{10}O_2)_x$ (B. 31, 541) mit —, Eig., Anal., Mol.-Gew., Oxydat., Verh. gg. Baryt, Ueberf. in Anhydro- —, Bild. d. Verb. $C_{36}H_{38}O_6$ *F. Feist* 2 2071, 2083.

$C_{27}H_{38}O_9$ Strophantsäure, Bild., Eig., Anal., Mono- u. Di-Hydrat *F. Feist* 2 2073, 2089.

$C_{27}H_{40}O_{10}$ Strophantsäure-monohydrat, Bild., Eig., Anal. *F. Feist* 2 2089.

$C_{27}H_{42}O_9$ Strophantidinsäure, Bild., Eig., Anal. von Salzen, Lacton *F. Feist* 2 2071, 2083.

$C_{27}H_{42}O_{11}$ Strophantsäure-dihydrat, Bild., Eig., Anal. von Salzen *F. Feist* 2 2089.

27 III

$C_{27}H_{22}ON_4$ Amino-2-methylamino-3-flavindulin, Bild., Eig., Anal. von Salzen d. — *F. Kehrmann, M. Stoffel* 1 402.

$C_{27}H_{24}O_2N_4$ Benzyliden-3-bis-Methyl-4-phenyl-1-pyrazolon-5, Bild., Eig., Anal. *F. Fichter, J. Enzenauer, E. Uellenberg* 1 499.

$C_{27}H_{30}O_2N_2$ Naphtochinon-1.4-*p,p'*-tetramethyldiaminodiphenylmethan, Bild., Eig., Anal., Phenylhydrazon *R. Möhlau, E. Kegel* 3 2866.

$C_{27}H_{32}O_2N_2$ Hydronaphtochinon-1.4-*p,p'*-tetramethyldiaminodiphenylmethan-2, Bild., Eig., Anal., Chlorhydrat, Oxydat. *R. Möhlau, E. Kegel* 3 2865.

$C_{27}H_{29}ON_3$ Amino-4-naphtol-1-*p,p'*-tetramethyldiaminodiphenylmethan-2, Bild., Eig., Anal., Einw. von Salzsäure *R. Möhlau, E. Kegel* 3 2864.

$C_{27}H_{34}ON_2$ Tetraäthyldiamino-triphenylcarbinol (Brillantgrün), Constitut. d. — u. seiner Salze, Leitfähigk. d. Sulfats u. d. Base *A. Hantzsch, G. Osswald* 1 284, 298.

27 IV

$C_{27}H_{34}O_3N_2S$ Tetraäthyldiaminotriphenylmethan-sulfosäure (Brillantgrün-leukosulfosäure), Constitut., Bild., Eig., Anal., Sulfat *A. Hantzsch, G. Osswald* 1 289, 308.

$C_{27}H_{36}O_7N_2S_2$ Brillantgrünsulfat-leukosulfonsäure, Bild., Eig., Anal. *A. Hantzsch, G. Osswald* 1 309.

C_{28}-Gruppe.

$C_{28}H_{16}O_3$ Verb. $C_{28}H_{18}O_3$, Bild. aus Piperonal u. β-Naphtol, Eig., Anal. *M. Rogow* **3** 3536.

$C_{28}H_{18}O_4$ Diindon-benzoylaceton, Bild., Eig., Anal. *S. Schlossberg* **2** 2432.

$C_{28}H_{19}N_3$ Phenyl-*i*-rosindulin, Bild. aus *i*-Rosindonchlorid. — Vgl. a. u. $C_{28}H_{21}ON_3$, Anilino-3-*N*-phenyl-naphtophenazoniumhydroxyd *O. Fischer, E. Hepp* **2** 1496.

$C_{28}H_{20}O_2$ Verb. $C_{28}H_{20}O_2$, Bild. aus Anisaldehyd u. β-Naphtol, Eig., Anal. *M. Rogow* **3** 3537.

$C_{28}H_{20}O_3$ Verb. $C_{28}H_{20}O_3$, Bild. aus Vanillin u. β-Naphtol, Eig., Anal. *M. Rogow* **3** 3536.

$C_{28}H_{30}N_4$ Anhydroverb. aus Amino-2-anilino-3-phenyl-naphtophenazoniumhydroxyd, Bild., Eig., Anal. *F. Kehrmann, C. Valencien* **1** 403.

$C_{28}H_{26}N_4$ Glyoxal-phenylbenzylosazon, Bild., Eig., Anal. *O. Ruff, G. Ollendorff* **2** 1809.

$C_{28}H_{31}O_{12}$ Onospin, Aufstell. d. Formel $C_{28}H_{32}O_{12}$, Eig., Anal., Einw. von Säuren *F. v. Hemmelmayr* **3** 3539.

$C_{28}H_{32}O_{15}$ Apiin-methyläther, Bild., Eig., Anal., Spalt. *E. Vongerichten* **3** 2907.

$C_{28}H_{32}O_{16}$ Oxyapiin-methyläther, Vork. in d. Petersilie, Spalt., Darst., Eig. *E. Vongerichten* **2** 2334.

$C_{28}H_{33}N_3$ Tetraäthyldiaminotriphenylmethan-carbonsäurenitril (Brillantgrün-leukocyanid), Bild., Eig., Anal., Dichlorhydrat *A. Hantzsch, G. Osswald* **1** 307.

$C_{28}H_{40}O_6$ ψ-Strophantidin, Formel, Unterscheid. von Strophantin *F. Feist* **2** 2067, 2069.

$C_{28}H_{54}O_3$ Myristinsäureanhydrid, Bild., Eig., Anal. *F. Krafft, W. Rosiny* **3** 3577.

28 III

$C_{28}H_{16}O_4N_2$ Dinitro-bisphenanthran, Bild., Eig., Anal. *J. Schmidt* **3** 3260.

$C_{28}H_{18}N_3Cl$ Chlor-3-phenylrosindulin, Bild., Eig., Anal. *O. Fischer, E. Hepp* **2** 1496.

$C_{28}H_{19}O_2N$ Nitro-bisphenanthran, Bild., Eig., Anal. *J. Schmidt* **3** 3259.

$C_{28}H_{20}O_3N_4$ Nitro-2-anilino-6-phenyl-naphtophenazoniumhydroxyd. — Chlorid, Bild. aus Nitro-2-phenyl-naphtophenazoniumchlorid *F. Kehrmann, C. Valencien* **1** 406.

$C_{28}H_{20}O_4N_2$ Bismononitro-dihydrophenanthren, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Mononitro- u. Dinitro-Bisphenanthran *J. Schmidt* **3** 3259.

$C_{28}H_{20}O_5N_2$ Bismononitro-dihydrophenanthrenoxyd, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in ein Mononitrophenanthren vom Schmp. 116—117° *J. Schmidt* **3** 3255.

$C_{28}H_{21}ON$ Verb. $C_{28}H_{21}ON$, Bild. aus Anhydroformaldehyd-*p*-toluidin

u. β-Naphtol, Eig., Anal., Ueberf. in Methyl-2'-naphtacridin-1.2 *F. Ullmann, E. Naef* 1 910.

$C_{28}H_{21}ON_3$ Anilino-3-*N*-phenyl-naphtophenazoniumhydroxyd. — Nitrat, Bild., Eig., Anal. — Vgl. a. u. $C_{28}H_{19}N_3$, Phenyl-*i*-rosindulin *O. Fischer, E. Hepp* 2 1496.

$C_{28}H_{22}ON_4$ Amino-2-anilino-3-phenyl-naphtophenazoniumhydroxyd, Bild., Eig., Anal. d. Chlorids, Anhydrid *F. Kehrmann, C. Valencien* 1 408.

Amino-5-anilino-6-phenylnaphtophenazoniumhydroxyd (Amino-5-phenylrosindulin). — Chlorid d. Acetylverb., Bild., Eig., Umwandl. in ein Imidazolderiv. *F. Kehrmann, G. Barche* 3 3073.

Amino-7-anilino-9-phenyl-*i*-naphtophenazoniumhydroxyd. — Acetylverb.-7, Bild. aus Acetamino-6-anilino-4-naphtochinon-1.2 u. Phenyl-*o*-phenylendiamin *F. Kehrmann, M. Silberstein* 3 3301.

Amino-8-anilino-6-phenyl-naphtophenazoniumhydroxyd. — Acetylverb.-8, Bild., Eig., Anal., Salze, Ueberf. in Amino-8-phenylrosindulin (Eig., Anal. d. Dichlorhydrats) u. Acetamino-8-rosindon *F. Kehrmann, M. Silberstein* 3 3302.

$C_{28}H_{24}ON_4$ Amino-2-dimethylamino-3-flavindulin, Bild., Eig., Anal. von Salzen *F. Kehrmann, M. Stoffel* 1 403.

$C_{28}H_{24}O_4N_4$ Methylen-*m,p*-dioxybenzal-bis-Methyl-3-phenyl-1-pyrazolon-5, Bild., Eig., Anal. *J. Tambor* 1 870.

$C_{28}H_{26}O_4N_4$ *p*-Oxy-*m*-methoxy-benzal-bis-Methyl-3-phenyl-1-pyrazolon-5, Bild., Eig., Anal. *J. Tambor* 1 868.

$C_{28}H_{32}O_6N_2$ Brenzcatechino-bi-α-oxypropionsäure-diphenetidid, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 2 1673.

28 IV

$C_{28}H_{20}ON_3Cl$ Anilino-6-chlor-3-*N*-phenyl-naphtophenazoniumhydroxyd. — Anhydrid (Chlor-3-phenylrosindulin) vgl. u. $C_{28}H_{18}N_3Cl$.

C_{29}-Gruppe.

$C_{29}H_{21}N_3$ *p*-Tolyl-*i*-rosindulin, Bild., Eig., Anal. *O. Fischer, E. Hepp* 2 1496.

$C_{29}H_{34}O_{12}$ Onospin s. $C_{28}H_{32}O_{12}$.

$C_{29}H_{36}N_2$ α,β-Di-*i*-butyl-μ,*N*,*N'*-triphenyl-tetrahydro-glyoxalin, Bild., Eig., Anal. *A. Eibner, H. Purucker* 3 3661.

29 III

$C_{29}H_{20}N_3Cl$ Chlor-3-*p*-tolylrosindulin, Bild., Eig., Anal. *O. Fischer, E. Hepp* 2 1497.

$C_{29}H_{22}ON_2$ Naphtochinon-1.4-phenylhydrazon-4-diphenylmethan-2, Bild., Eig., Anal. *R. Möhlau, E. Kegel* 3 2868.

$C_{29}H_{23}ON_3$ *p*-Toluidino-3-*N*-phenylphenazoniumhydroxyd. — Anhydrid (*p*-Tolyl-*i*-rosindulin) vgl. u. $C_{29}H_{21}N_3$.

$C_{29}H_{30}ON_4$ Benzochinon-1.4-*p,p'*-tetramethyldiaminodiphenylmethan-2, Bild., Eig., Anal. *R. Möhlau, E. Kegel* **3** 2872.

29 IV

$C_{29}H_{32}ON_3Cl$ *p*-Toluidino-6-chlor-3-*N*-phenylnaphtophenazoniumhydroxyd. — Anhydrid (Chlor-3-*p*-tolylrosindulin) vgl. u. $C_{29}H_{30}N_3Cl$.

C_{30}-Gruppe.

$C_{30}H_{22}N_4$ Anilino-2-phenylaposafranin, Bild. aus Anilino-2-phenylphenosafranin, Spalt. *O. Fischer, E. Hepp* **2** 1499.

$C_{30}H_{23}N_5$ Anilin-2-phenylphenosafranin (Anilino-mauveïn), Bild. in d. Aminoazobenzolschmelze, Salze (vgl. a. u. $C_{30}H_{25}ON_5$, Amino-6-dianilino-2.3-*N*-phenyl-phenazoniumhydroxyd), Ueberf. in Anilino-2-phenylaposafranin, Dioxy-2.6-aposafranon, Anilino-2-phenosafranin *O. Fischer, E. Hepp* **2** 1498.

$C_{30}H_{24}O$ Verb. $C_{30}H_{24}O$, Bild. aus Cuminol u. β-Naphtol, Eig., Anal. *M. Rogow* **3** 3537.

$C_{30}H_{24}N_2$ Tetraphenyl-*o*-phenylendiamin, Bild., Eig., Einw. von N_2O_3 *C. Häussermann* **1** 939.

β-Tetraphenyl-phenylendiamin, Bild., Eig. *C. Häussermann* **1** 940.

$C_{30}H_{34}O_{13}$ Ononin, Ueberf. in Onospin u. Ononetin *F. v. Hemmelmayr* **3** 3538.

$C_{30}H_{36}O_{12}$ Verb. $C_{30}H_{36}O_{12}$, Bild. aus d. Einwirkungsprodd. d. Phenols auf Polyprententetrabromid, Eig., Anal., Ueberf. in eine Verb. $C_{30}H_{60}O_{30}$ *C. O. Weber* **1** 794.

$C_{30}H_{46}O_{12}$ Strophantin (von Kohn u. Kulisch), Bezeichn. als ψ- —, Aufstell. d. Formel $C_{40}H_{60}O_{16}$ *F. Feist* **2** 2067.

$C_{30}H_{48}O_{10}$ Verb. $C_{30}H_{48}O_{10}$ (Spiller's Kautschukharz), Chem. Natur d. — *C. O. Weber* **1** 781.

$C_{30}H_{60}O_{30}$ Verb. $C_{30}H_{60}O_{30}$, Bild. aus d. Verb. $C_{30}H_{36}O_{12}$, bezw. d. Einwirkungsprodd. d. Phenols auf Polyprententetrabromid, Eig., Anal. *C. O. Weber* **1** 794.

$C_{30}H_{64}O_{10}$ Verb. $C_{30}H_{64}O_{10}$ (Unlösl. Theil d. Kautschuks), Darst., Eig., Anal., Unterscheid. von Spiller's Kautschukharz *C. O. Weber* **1** 780.

30 III

$C_{30}H_{22}ON_4$ Aethenyl-amino-5-anilino-6-Phenylnaphtophenazoniumhydroxyd. — Chlorid, Bild., Eig., Anal., Pt-Salz *F. Kehrmann, G. Barche* **3** 3073.

$C_{30}H_{22}O_4N_4$ Naphtochinon-1.4-bis(2.3)-Methyl-3-phenyl-1-pyrazolon-5, Bild., Eig., Anal. *F. Michel* **2** 2409.

$C_{30}H_{23}O_2N_3$ Nitro-Tetraphenyl-*o*-phenylendiamin, Bild., Eig., Anal. *C. Häussermann* **1** 940.

$C_{30}H_{21}ON_4$ Dianilino-2.3-*N*-phenyl-phenazoniumhydroxyd. — Anhydrid (Anilino-2-phenylaposafranin) vgl. u. $C_{30}H_{22}N_4$.

$C_{30}H_{25}ON_5$ Amino-6-dianilino-2.3-*N*-phenyl-phenazoniumhydroxyd, Bild., Eig., Anal. von Salzen. — Anhydrid (Anilino-2-phenylphenosafranin) vgl. u. $C_{30}H_{23}N_5$ *O. Fischer, E. Hepp* 2 1501.

$C_{30}H_{32}ON_2$ *p,p'*-Tetramethyldiamino-triphenylcarbinol-benzyläther, Bild., Eig., Anal. *O. Fischer* 3 3357.

C_{31}-Gruppe.

$C_{31}H_{40}N_2$ α,β-Di-*i*-butyl-μ-phenyl-*N,N'*-di-*p*-tolyl-tetrahydro-glyoxalin, Bild., Eig., Anal. *A. Eibner, G. Purucker* 3 3663.

$C_{31}H_{48}O_{19}$ Strophantin (von Arnauld), Bezeichn. als ψ- —, Aufstell. d. Formel $C_{40}H_{60}O_{16}$ *F. Feist* 2 2067.

C_{32}-Gruppe.

$C_{32}H_{20}N_4$ Phenyl-phenanthrophenofluorindin, Bild., Eig., Anal. d. Chlorhydrats *F. Kehrmann, M. Stoffel* 1 405.

$C_{32}H_{22}N_4$ Base d. Amino-2-anilino-3-flavindulins, Bild., Eig., Anal. *F. Kehrmann, M. Stoffel* 1 404.

$C_{32}H_{62}O_3$ Palmitinsäureanhydrid, Bild., Eig., Anal. *F. Krafft, W. Rosiny* 3 3578.

32 III

$C_{32}H_{22}O_2N_4$ Diphenyldisazo-α-naphtol, Bild., Eig., Anal., Condensat. mit *p,p'*-Tetramethyldiaminobenzhydrol, Constitut. *R. Möhlau, E. Kegel* 3 2869.

$C_{32}H_{24}ON_4$ Amino-2-anilino-3-flavindulin, Bild., Eig., Anal. von Salzen, Anhydrid, Ueberf. in Phenyl-phenanthrophenofluorindin *F. Kehrmann, M. Stoffel* 1 404.

C_{33}-Gruppe.

$C_{33}H_{26}N_4$ Tribenzyliden-triamino-2.4.4'-diphenylamin, Bild., Eig., Anal., Verh. gg. Säuren *M. Groneberg* 1 216.

33 III

$C_{33}H_{24}O_2N_4$ Dibenzolazo-β-dinaphtolmethan (von Abel), Erkenn. als Benzol-azo-β-naphtol *R. Möhlau, E. Strohbach* 1 804.

$C_{33}H_{32}ON_4$ α-Naphtochinon-1.4-phenylhydrazon-4-*p,p'*-tetramethyldiaminodiphenylmethan-2, Bild., Eig., Anal., Salze, Acetylverb., Reduct. ders. *R. Möhlau, E. Kegel* 3 2862.

C_{34}-Gruppe.

$C_{34}H_{26}O_9$ Anhydrid d. Oxy-6-dimethoxy-1.5-phenanthrencarbonsäure-10 (d. α-*ps*-Thebaolcarbonsäure). — Diacetylverb., Bild., Eig., Anal. *R. Pschorr* 1 181.

$C_{34}H_{36}O_4$ Verb. $C_{34}H_{36}O_4$, Bild. aus Polyprentetrabromid u. Phenol, Eig., Anal. *C. O. Weber* 1 792.

Verb. $C_{34}H_{36}O_4$ (Tetraphenoxy-polypren), Bild., Eig Anal. *C. O. Weber* 1 791.

$C_{34}H_{38}O_6$ Verb. $C_{34}H_{36}O_6$ (Tetraphenoxy-dioxypolypren), Bild., Eig., Anal. *C. O. Weber* **1** 792.

34 III

$C_{34}H_{26}O_4N_4$ Dianisyldisazo-*a*-naphtol, Bild., Eig., Anal., Condensat. mit *p,p'*-Tetramethyldiaminodiphenylmethan, Constitut. *R. Möhlau, E. Kegel* **3** 2871.

C_{35}-Gruppe.

$C_{35}H_{22}O_3$ Tribenzoyl-anthracen, Bild., Eig., Anal., Oxydat., Tetrahydroverb. *Ed. Lippmann, P. Keppich* **3** 3091.

$C_{35}H_{36}O_3$ Tribenzoyl-tetrahydroanthracen, Bild., Eig., Anal. *Ed. Lippmann, P. Keppich* **3** 3092.

C_{37}-Gruppe.

$C_{37}H_{35}O_6N_3$ *p*-Methyl-glauconinsäure, Bild., Eig., Anal. *O. Döbner, E. Bischkopff* **1** 679.

$C_{37}H_{35}O_9N_3$ *p*-Methoxy-glauconinsäure, Bild., Eig., Anal. *O. Döbner, E. Bischkopff* **1** 680.

$C_{37}H_{37}O_6N_3$ *p*-Methyl-hydroglauconinsäure, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in *p*-Methyl-Dihydrochinaldin u. -Glauconinsäure *O. Döbner, E. Bischkopff* **1** 678.

$C_{37}H_{37}O_9N_3$ *p*-Methoxy-hydroglauconinsäure, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in *p*-Methoxy-glauconinsäure *O. Döbner, E. Bischkopff* **1** 679.

$C_{37}H_{72}N_2S$ Di-ĉlaldin-thioharnstoff, Bild., Eig., Anal. *F. Krafft, F. Tritschler* **3** 3584.

C_{38}-Gruppe.

$C_{38}H_{30}O_2$ Triphenylmethyl-peroxyd, Bildd., Eig., Anal., Constitut., Mol.-Gew., Ueberf. in Triphenyl-carbinol, Nitrir. *M. Gomberg* **3** 3154.

$C_{38}H_{58}O_{15}$ Strophantin (von Kohn u. Kulisch), Bezeichn. als ψ- —, Aufstell. d. Formel $C_{10}H_{60}O_{16}$ *F. Feist* **2** 2067.

38 III

$C_{38}H_{24}O_{14}N_6$ Hexanitro-triphenylmethylperoxyd, Bild., Eig., Anal. *M. Gomberg* **3** 3158.

C_{39}-Gruppe.

$C_{39}H_{37}ON_5$ *i*-Rosindulin-leukauramin. — Chlorid, Bild., Eig., Anal. d. Chlorhydrats u. Pt-Doppelsalzes *R. Möhlau, W. Schaposchnikoff* **1** 802.

C_{40}-Gruppe.

$C_{40}H_{41}O_{10}$ Verb. $C_{40}H_{41}O_{10}$ (?), Bild. aus Polyprentetrabromid u. Phenol, Eig., Anal. *C. O. Weber* **1** 793.

$C_{40}H_{60}O_{16}$ ψ-Strophantin, Bezeichn. d. Strophantine von Arnauld, sowie Kohn u. Kulisch als —, Formel, physiolog. Wirk. *F. Feist* **2** 2067, 2069.

$C_{40}H_{66}O_{19}$ Strophantin, Bezeichn. d. — von Arnauld, sowie Kohn u. Kulisch als ψ-—, Formel, Beziehh. zu ψ- —, Strophantidin u. ψ-Strophantidin, physiolog. Wirksamk. *F. Feist* **2** 2067; Constitut., Eig., Anal., Methoxylbestimm., Mol.-Gew. *ders.* **2** 2069; Untersuch. d. Strophantobiose-methyläthers *ders.* **2** 2091.

C_{41}-Gruppe.

$C_{41}H_{28}N_4$ Methylen-di-α,β-diphenylchinoxalin, Bild., Eig., Anal. *J. Meyer, M. Rohmer* **1** 261.

C_{45}-Gruppe.

$C_{45}H_{40}N_8$ Sesquibenzyliden-triamino-2.4.4'-diphenylamin, Bild., Eig., Anal., Oxalat *M. Groneberg* **1** 216.

C_{66}-Gruppe.

$C_{66}H_{62}O_2N_8$ Di-α-naphtochinon-1.4-diphenyldihydrazon-4-*p*,*p*'-tetramethyldiaminodiphenylmethan-2, Bild., Eig., Anal., Reduct. *R. Möhlau, E. Kegel* **3** 2870.

C_{68}-Gruppe.

$C_{68}H_{66}O_4N_8$ Di-α-naphtochinon-1.4-dianisyldihydrazon-4-*p*,*p*'-tetramethyldiaminodiphenylmethan-2, Bild., Eig., Anal. *R. Möhlau, E. Kegel* **3** 2871.

Das Register ist bearbeitet von **R. Stelzner.**

1900.

Bibliothek

der

Deutschen chemischen Gesellschaft.

Katalog No. XVI

in drei Abtheilungen:

Abtheilung I: *Sämmtliche*, von der Gründung der Gesellschaft im Jahre 1867 bis Ende 1900 eingelaufenen periodischen Schriften.

» II: Lehrbücher und grössere Werke. } *Zuwachs* im Jahre 1900.

» III: Kürzere Abhandlungen: Dissertationen etc. }

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.

8. Almanach der Königl. Bayrischen Academie der Wissenschaften für das Jahr 1871. München.

67. American Chemical Journal, edited by I. Remsen. Vol. 1—24 (1879—1900). Baltimore.

4. American Chemist, vol. 1—7. July 1871—77. New York.

418. 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—8 (Whole number 121—158). 1881—1900. 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—25 (1881—1900) nebst Index 1—20. London.

8. Annalen der Landwirthschaft in den Kgl. Preuss. Staaten. Wochen-Blatt. Jahrg. 1870—73. Berlin.

Cat.-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.—29. Jahrg. (55.—58. Bd.). Berlin 1870—71.

79. Annalen der Physik und Chemie, herausgeg. von J. C. Poggendorff. Bd. 121—160.
Dieselben fortgesetzt von G. Wiedemann. Neue Folge. Bd. 1—68 (1877—1900) 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—24. Leipzig 1881—1900. Nebst Register (1—15).

400. 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—68); IV. série, T. 1—40 (1864—1878); V. série, T. 1—30 (1874—1888); VI. série, T. 1—30 (1884—93); VII. série, T. 1—19 (1894—1900). Paris. Nebst Register (6) 1—30.

164. Annales de l'école polytechnique de Delft. I 1885 bis III 1887. Leide.

189. 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 1872. Udine.

434. 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.

444. 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:

444. Annali di farmacoterapia e chimica; Direttori P. Albertoni, J. Guareschi, L. Buriani. Vol. 27—29. 1898—1900. Milano.

10. Annali scientifichi del R. Istituto Tecnico di Udine. Anno quinto 1872. Udine. 1 Bd.

11. Annuaire de l'Académie Royale des Sciences, des Lettres et des Beaux-arts de Belgique 1870—1900 (36—66me année) (ohne 1874). Bruxelles.

458. 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 1898. Washington.

201. 14th Annual report of the bureau of Animal Industry for the fiscal year 1897. Washington 1898.

180. (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.

454. Annual Report of the State Board of Health of Indiana, (Third) for the year 1884. Indianopolis 1884.

441. 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—1899/1900. Washington.

179. Anzeiger der Akademie der Wissenschaften in Krakau. 1889—1900.

111. Anzeiger der Kaiserl. Academie der Wissenschaften. Mathem.-naturw. Klasse. XV. Jahrg. (1878) bis XIX. Jahrg. (1882). incompl. Wien.

18. Archiv der Pharmacie. [Eine] Zeitschrift des [allgemeinen] deutschen Apothekervereins, herausgeg. vom Directorium unter Redaction von E. Reichardt [von E. Schmidt und H. Beckurts]. Jahrg. 1843 bis 1900 (Bd. 88—238) 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.

191. Archives des Sciences biologiques, publiées par l'institut impérial de médicine expérimentale à St. Pétersbourg. Tome I—VIII (1892 bis 1900). St. Petersbourg.

119. Archiv für die gesammte Physiologie des Menschen und der Thiere. Herausg. von E. F. W. Pflüger. Bd. 24—50 (1881—91). 1 Regstrbd. (1—80). Bonn.

117. Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie. Herausg. von R. Böhm, E. Klebs, B. Naunyn, O. Schmiedeberg. Bd. 18—30 (1880—92). Leipzig.

115. Archiv für pathologische Anatomie und Physiologie und für klinische Medicin. Herausg. von R. Virchow. Bd. 83—130 1881—92. Berlin.

116. 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. I. u. II. Jahrg. 1899—1900. Halle a. S.

163. Archives de Pharmacie; dirig. par C. Crinon. I (1886). Paris. 1 Bd.

14. Archives des sciences physiques et naturelles. Nouvelle période. Tome 31—64. IIIme période: Tome 1—34. IV. série Tome 1—10. Genève 1868—1900. 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. I—IV. Haarlem 1869—1900. (fehlt Band 17.)

104. Association Belge de Photographie sous le protectorat du Roi. Bulletin. I—III année (1874—76). Vol. I—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 1900). 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 1896. Sydney.

126. Berg- und hüttenmännische Zeitung. Redaction Bruno Kerl und Friedrich Wimmer. Jahrg. 40—52 (1881—93). Berlin.

Bericht s. a. Jahresbericht.

16. Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Jahrg. 1—33. Berlin 1868—1900. 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) — XIV (1900). Freiburg. S. auch Berichte über die Verhandlungen ders. Gesellschaft.

Kat.-Nummer.

18. Berichte der naturwissenschaftlichen Gesellschaft zu Chemnitz. Dritter bis fünfter, umfassend die Zeit vom 1. Oct. 1866 bis 31. Dec. 1874. Chemnitz. 1 Bd.

93. Bericht der Wetterauischen Gesellschaft für die gesammte Naturkunde zu Hanau über den Zeitraum vom 18. 12. 1878 bis 25. 1. 1879. Nebst 3 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—52 (1867—1889) und Jahrgg. 1890—1900. 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).

209. Bericht von Schimmel & Co. in Leipzig. Jhrg. 1877—1900. (Jhrg. 1884 u. 1893 fehlen.)

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—10 (1877 bis 87). Leipzig.

148. Boletin de la Academia nacional de ciencias en Córdoba, Republica Argentina. Tomo 5—16, 1 (1883—98). Tomo 9—11, 15 fehlen. Buenos Aires.

138. Bulletin astronomique et météorologique de l'observatoire impérial de Rio de Janeiro. 1881—88. Rio de Janeiro.

78. Bulletin de l'Académie Imp. des Sciences de St. Pétersbourg. Tome 20 bis 35 (1875—93); 5 Série T. 1—12 (1894—1900); nebst Tableau général méthodique et alphabétique des matières contenues dans les publications d. l'A. Imp. d. Sciences de St. P. depuis sa fondation. I 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—38 (1869—1900). Bruxelles. 2 Registrbd. (1867 bis 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—24 (1900). Paris. 1 Registrbd. (1858—74).

190. Bulletin de la société industrielle de Mulhouse, Tome 63—70 (1893 bis 1900); Mulhouse, Paris.

71. Bulletin de la Société industrielle de Rouen. Tome 1—28 (1873—1900). Rouen. Nebst 1 Kartenbd.

156. Bulletin of the chemical society of Washington. No. 1—9 (1884 bis 95). Washington.

Kat.-Nummer.

148. Bulletin of the United States Geological Survey. No. 1, 7, 17, 21—30, 45, 55—57, 62, 88—162 (Bd. 119 fehlt) (1883—99). Washington.

73. Centralblatt für Agriculturchemie und rationellen Wirthschaftsbetrieb herausg. von Rich. Biedermann. Bd. 7—12 (1874—1877). Jahrg. 7 (1878) bis 29 (1900). Leipzig.

116. Centralblatt für die medicinischen Wissenschaften. Redig. v. H. Kronecker und H. Senator. Bd. 19—29. Jahrg. 1881—91. Berlin. 11 Bde.

167. Centralblatt für Physiologie. Unter Mitwirkung d. Physiol. Gesellsch. z. Berlin hrgbn. v. Exner und Gad. Litteratur 1887—1900. Lpzg., Wien.

98. Chemical News (The) and Journal of physical science, edited by W. Crookes. Vol. 1—81 (1860—1900). London.

82. Chemiker-Kalender. Herausg. von Rud. Biedermann. I. Theil: Hülfstabellen etc. Jahrg. 1—22 (1880—1900). (Ohne 1891.) Berlin. II. Theil: Technisch-chemisches Jahrbuch. s. dort.

131. Chemiker-Zeitung. (Hrsgbr. u. Red. G. Krause). Jahrg. 5—24 (1881 bis 1900). Cöthen.

107. Chemische Annalen für die Freunde der Naturlehre, Arzneygelahrtheit, Haushaltungskunst und Manufacturen von D. Lorens 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—22 (1882 bis 1900). Berlin.

28. Chemisches Centralblatt für das Jahr 1856—64, 1868—69 (= Neue Folge Jahrg. 1—9, 13—14); 3. u. 4. Folge, Jahrg. 1870—90). Seit 1897 herausgegeb. von d. Dtsch. chem. Gesellschaft. Redact. R. Arendt. 5. Folge, 1. — 4. Jahrg. 1897—1900. Leipzig.

23. 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 1900). Berlin. Dazu 1 Registrbd. (1867—71).

155. Commission géologique et d'histoire naturelle et musée de Canada. Rapport des opérations 1882—84. (Traduction.) Ottawa. Vol. I. Rapport annuel 1885.

25. Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences. Tome 66—131 (1868—1900). Paris.

26. Deutsche Industrie-Zeitung. Jahrg. 1868—89. Chemnitz. 22 Bde.

41. Dingler's polytechnisches Journal. Bd. 187—318. Jahrg. 1868—1900. 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.

197. Forschungsberichte über Lebensmittel und ihre Beziehungen zur Hygiene, über forense Chemie und Pharmakognosie. Organ der freien Vereinigung bayer. Vertreter der angewandten Chemie. Hrsggb. von R. Emmerich (K. Goebel), A. Hilger, L. Pfeiffer, R. Sendtner. Jahrg. 1 (1894) bis 4 (1897). München.

68. Gazzetta chimica Italiana. Anno 4—30 (vol. 4—29), 1874—1900. 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.

Kat.-Nummer.

128. 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 Dietzsch. Berlin.

192. Jahrbuch der Chemie. Hrsggb. v. Richard Meyer; I.—IX. Jahrg. (1891—99). 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, 1892, 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.

68. Jahresbericht des Leseverseins 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—1897/1900 (81, 94 fehlen). 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 Registrbdn. (1847—86). Giessen (Braunschweig) 1849—96.

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—1899. Leipzig.

80. 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—34 (1876—98, 1895, 1897—1900) (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—9 (1893—1900). Paris.

77. Journal der Russischen chemischen Gesellschaft (in russ. Sprache). Bd. 7—32 (1875—1900). St. Petersburg.

82. 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—62 (1870—1900). Leipzig.

2. Journal of the American Chemical Society. Vol. 1—10. New-York. 1879—88. 7 Bde.

Kat.-Nummer.

88. Journal of the Chemical Society of London. New Series Vol. 1—13 (1863—75) und Jahrgg. 1876—1900. General-Register 1863—92. London.

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, Vol. IX, 1—2, Vol. X, 1—3, Vol. XI. Tokyo, Japan.

170. Journal of the Elisha Mitchell Scientific Society. For the years 1889—98. Raleigh. N. C. (seit 1898: Chapel Hill, N. C.).

204. Journal (The) of physical chemistry, edit. by Wilder D. Bancroft and Joseph E. Trevor. Vol. I—IV (1896—1900). Ithaka N. Y.

162. Journal of the society of Chemical Industry. Vol. 5—20 (1885—1900). 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—29. Berlin 1872—1900. 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. Herausgeg. von Friedrich Nobbe. Bd. 26—54 (1881—1900). Berlin.

6. Liebig's Annalen der Chemie (= Annalen der Pharmacie, Annalen der Chemie und Pharmacie). Bd. 1—314, Supplement 2—8 und 4 Registerbände (1—117, 118—164, 165—220, 221—299). Lemgo und Heidelberg 1832, Heidelberg 1838—54, Leipzig und Heidelberg 1855—92, Leipzig 1893—1900.

85. Maandblad voor Natuurwetenschappen. Jaarg. 1—9 (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.

80. Memoirs of the literary and philosophical society of Manchester. Vol. 3—10 (1863—87), [4] I (1888) — III (1890), IV 3—5, V 2, VI — X 1896 [5] I—II (1897—1898). 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 1900.

38. Monatsberichte der Königl. Preuss. Academie der Wissenschaften zu Berlin aus den Jahren 1858—81 und 1 Registerbd. (1859—78 umfassend). Berlin. 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—21 (1880—1900). Nebst Reg. Bd. 1—10. Wien.

Kat.-Nummer.

89. Moniteur scientifique: fondé et dirigé par Quesneville (depuis 1890: dirigé par Schutzenberger et G. Quesneville). Tome 1—54, Jhrg. 1857—1900. 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.

69. Oesterr.-ungarische Zeitschrift für Zuckerindustrie und Landwirthschaft. Hrsgeg. vom Centralverein f. Rübenzuckerindustrie etc. 17.—29. Jahrg. (1888—1900). 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. Fortsetzung 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 (Mai 96), 30, 31, 33—39, 40, 44, 45 (Dec. 98).

122. Pharmaceutical Journal and Transactions. 1880—1900. London.

138. Pharmaceutische Centralhalle für Deutschland. Herausg. von H. Hager und Ew. Geissler. Jahrg. 23—41, 1882—1900. 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—48. 1881—1900. London.

181. Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Jahrgg. 1851—1900. (Jahrgg. 1861 u. 1894 fehlen)

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.

43. Proceedings of the Literary and Philosophical Society of Manchester. Vol. 8—26. Session 1862—87. Manchester.

95. Proceedings of the Philosophical Society of Glasgow. Vol. 1—23. (1841—92). Vol. 25—31 (1893—1900); Index 7, Vol. 1—20. Glasgow.

108. Proceedings of the Royal Society of London. Vol. 31—66 (1880—1900). London.

185. Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas par W. A. van Dorp, Franchimont etc. Bd. 1—20. Leide. 1882—1900.

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—68.

98. 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 1864—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. Méne. 4—5me année (1872—74). 6me année (incomplet).

47. Revue scientifique (de la France et de l'étranger) (Revue Rose). Jahrgang 1871—1900. (II série t. I — 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—1900, . 2. Nebst Inhaltsverzeichniss von 1860—70. München.

38. Sitzungsberichte der Kgl. Preuss. Akademie der Wissenschaften zu Berlin. 1882—1900. Vergl. auch: Monatsberichte ders. Akademie.

49. Sitzungsberichte der mathem.-naturwiss. Classe der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften. Bd. 57—103, 106, VIII. Jahrg. 1868—98, 1897. Wien. Nebst 1 Kartenbd.

51. Sitzungsberichte der medicin.-physikalischen (später: physikalisch-medicinischen) Societät zu Erlangen. 3.—32. Heft (1870—1900) (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. Guareschi 1884—1900. Torino.

89. Technisch-Chemisches Jahrbuch. Herausgeg. von Rud. Biedermann. Jahrg. 1—20 (1881—1900). Berlin. (Die ersten 8 Jahrg. sind als II. Theile des Chemiker-Kalenders erschienen.)

196. The technological quarterly and proceedings of the society of Arts. Vol. 5—13 (1892—1900). 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—3, 5—29 (1871—1900). Philadelphia. Nebst Index 1—10 und 11—20.

191. Transactions of the Sanitary Institute. Vol. XIII; Congress of Portsmouth; London 1898.

176. U. S. Departement 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 1873. 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. 1888/7 — 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—53 (1868—74) und Jahrgang 1875—1900. Berlin.

58. Vierteljahresschrift der naturforschenden Gesellschaft zu Zürich. Jahrg. 1—11, 18—45, 2 (1856—66, 1868—1900.) 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. Wiadomosci farmaceutyczne. Tom 5—7. Warszawa 1878—80. 3 Bde.

208. Wissenschaftliche und industrielle Berichte von Roure-Bertrand fils, Grasse. Evreux: 1900, April u. October.

42. Wochenschrift des Centralvereins für Rübenzuckerindustrie in der österr.-ungar. Monarchie. 26.—38. Jahrgang (1888—1900). Wien. (Als Fortsetzung des Marktberichtes; s. daselbst.)

60. Zeitschrift für analytische Chemie. Herausg. von R. Fresenius. Jahrgang 7—39. (1868—1900). Wiesbaden. Nebst Registerband 11—21.

178. Zeitschrift für angewandte Chemie. Organ der deutschen Gesellschaft für angewandte Chemie. Hrgeg. von Ferd. Fischer. Jahrg. 1888—1900. Berlin.

188. Zeitschrift für anorganische Chemie. Herausggb. von G. Krüss; seit 1895 von R. Lorenz. Bd. 1—24 (1892—1900). Hamburg und Leipzig.

120. Zeitschrift für Biologie, von L. Buhl, M. v. Pettenkofer, C. Voit. Bd. 16—39 (1880—1900). München und Leipzig.

Kat.-Nummer.

101. Zeitschrift für Chemie. Siehe unter Zeitschrift für Chemie und Pharmacie.

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—23 (1880—1900). München und Leipzig.

169. Zeitschrift für den physikalischen und chemischen Unterricht. Unter Mitwirkg. von E. Mach und B. Schwalbe hrgegbn. von Fr. Poske; 1. — 13. Jahrg. (1888—1900). Berlin.

195. Zeitschrift für Elektrochemie. Herausgegbn. 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—20 (1881 bis 1900). Berlin.

61. Zeitschrift für Krystallographie; herausg. von P. Groth. Bd. 3—32. Leipzig. 1878—1900. (Bd. 21 fehlt). Nebst 1 Reg.-Bd. (1—10).

165. Zeitschrift für physikalische Chemie, Stöchiometrie und Verwandtschaftslehre. Herausg. v. W. Ostwald u. J. H. van't Hoff. Bd. 1 (1887) bis 34 (1900). Leipzig.

147. Zeitschrift für physiologische Chemie. Redig. von Hoppe-Seyler. Bd. 7—31. 1882/83—1900. Strassburg. Nebst Index zu 5—8, 9—16.

149. Zeitschrift (Neue) für Rübenzuckerindustrie. Herausg. von C. Scheibler. Bd. 1—28 (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—1900. Berlin.

92. Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen; redig. von Dr. M. Névole. Jahrg. 1—26. Prag 1876—1900.

II. Lehrbücher und grössere Werke.

999. Abegg, R. und W. Herz. Chemisches Practicum. Göttingen 1900.

1017. Ahrens, F. B. Anleitung zur chemisch-technischen Analyse. Stuttgart 1901.

1039. Arendt, R. Technik der Experimentalchemie. 3. Aufl. Hamburg und Leipzig 1900.

1038. Arnold, C. Repetitorium der Chemie. 10. Aufl. Hamburg u. Leipzig 1900.

1040. Behrens, H. Anleitung zur mikrochemischen Analyse. 2. Aufl. Hamburg und Leipzig 1899.

1041. — Mikrochemische Analyse organischer Verbindungen. Hamburg und Leipzig 1895—1897.

1042. — Mikrochemische Technik. Hamburg und Leipzig 1900.

703. Beilstein, F. Handbuch der organischen Chemie. 3. Aufl. Lieferung 104—105 (Schluss). Hamburg u. Leipzig 1899.

Kat.-Nummer.

705. **Beilstein, F.** Ergänzungsbände zur dritten Auflage des Handbuchs der organischen Chemie. Hrsgbn. von der Deutschen Chemischen Gesellschaft, redigirt von **Paul Jacobson**. Lfrg. 1—10. Hamburg 1900.

697. **Bender, A. und H. Erdmann.** Chemische Präparatenkunde. Band II. **H. Erdmann:** Anleitung zur Darstellung organischer Präparate. Stuttgart 1894.

1006. **Biehringer, Joachim.** Einführung in die Stöchiometrie oder die Lehre von der quantitativen Zusammensetzung der Körper und ihren mit dieser zusammenhängenden Eigenschaften. Braunschweig 1900.

987. **Biltz, Heinrich.** Qualitative Analyse unorganischer Substanzen. Leipzig 1900.

628. **Bolley, P. A. und K. Birnbaum.** Handbuch der chemischen Technologie. Fortges. von **C. Engler**. IV. Gruppe. Band V: **Hans Rupe**, Die Chemie der natürlichen Farbstoffe. Braunschweig 1900.

1037. **Bunge, G. v.** Lehrbuch der physiologischen und pathologischen Chemie. 4. Aufl. Leipzig 1898.

994. **Charabot, Eugène.** Les parfums artificiels. Paris 1900.

1004. **Chemische Industrie,** Sammelausstellung der Deutschen Chemischen Industrie. (Weltausstellung zu Paris 1900.) Berlin 1900.

1024. **Classen, A.** Handbuch der analytischen Chemie. 5. Aufl. Stuttgart 1896, 1900.

1019. **Cohn, Alfred J.** Indicators and test-papers. New York 1899.

1018. **Cohnheim, Otto.** Chemie der Eiweisskörper. Braunschweig 1900.

828. **Dammer, O.** Lexikon der Verfälschungen. Leipzig 1897.

948. — Handbuch der chemischen Technologie. Stuttgart 1895—1898.

997. **Die Deutschen chemischen Fabriken** im Besitze von Actien-Gesellschaften. Statistisches Jahrbuch über die Vermögensverhältnisse und Geschäftsergebnisse im Betriebsjahr 1898/99. Leipzig 1900.

991. **Dieterich, K.** Analyse der Harze, Balsame u. Gummiharze. Berlin 1900.

1011. **Duparc, Louis, Emile Degrange et Alfred Monnier.** Traité de chimie analytique qualitative suivi de tables systématiques pour l'analyse minérale. Genève, Paris 1900.

1029. **Eder, J. M.** Ausführliches Handbuch der Photographie. 2. Aufl. Halle a/S. 1892—1900.

1048. **Elsner, F.** Praxis des Chemikers. 1. Aufl. Hamburg u. Leipzig 1900.

1021. **Erdmann, H.** Anleitung zur Darstellung chemischer Präparate. 2. Aufl. Frankfurt a/M. 1900.

1030. — Lehrbuch der anorganischen Chemie. 2. Aufl. Braunschweig 1900.

86. **Fehling, H. v.** Neues Handwörterbuch der Chemie. Fortgesetzt von **Carl Hell u. Carl Haeussermann**. Lfrg. 85—87. Braunschweig 1900.

1006. **Ferreira da Silva.** Primeiros elementos de chimica analytica. I. Analyse qualitativa. Porto 1900.

1006. — — II. Analyse quantitativa. Porto 1900.

1020. — Tratado di chimica elementar. T. II. Chimica organica. Porto 1900.

1026. **Flückiger, F. A.** Pharmacognosie des Pflanzenreichs. 3. Aufl. Berlin 1891.

1038. **Fresenius, R.** Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse. 16. Aufl. Braunschweig 1895.

988. **Glaser, L.** Patentschutz im In- und Auslande, Nachsuchung, Aufrechterhaltung und Verwerthung von Erfindungs-Patenten für den praktischen Gebrauch erläutert. I. Theil: Europa. Berlin 1899.

1016. **Graebe, C.** Guide pratique pour l'analyse quantitative. 2me édition. Genève 1901.

1012. **Grimaux, Ed. et Charles Gerhardt.** Charles Gerhardt, sa vie, son oeuvre, sa correspondance 1816—1856. Paris 1900.

825. **Guareschi, J.** Einführung in das Studium der Alkaloide. Uebersetzt von **H. Kunz-Krause**. Berlin 1896.

Kat.-Nummer.

818. Hague, Arnold, J. P. Iddings, W. H. Weed and C. D. Walcott, G. H. Girty, T. W. Stanton and F. H. Knowlton: Geology of the Yellowstone national park. Part II. Washington 1899. (Monographs of the U. S. Geological Survey, Vol. 32, 2.)

992. Henderson, G. G. und M. A. Parker. An introduction to analytical chemistry. London 1899.

620. Heumann, K. Die Anilinfarben und ihre Fabrication. II. u. III. Theil, herausgegeben von P. Friedländer. Braunschweig 1898.

1007. Hjelt, Edvard. Aus Jac. Berzelius' und Gustav Magnus' Briefwechsel in den Jahren 1828—1847. Braunschweig 1900.

924. Hoff, J. H. van't. Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie. III. Heft: Beziehungen zwischen Eigenschaften und Zusammensetzung. Braunschweig 1900.

1001. Hollemann, A. F. Lehrbuch der anorganischen Chemie. Gemeinsch. bearbeitet mit Wilhelm Manchot. Leipzig 1900.

1027. Hueppe, F. Handbuch der Hygiene. Berlin 1899.

824. Die Jahrhundertfeier der Kgl. technischen Hochschule zu Berlin. 18.—21. October 1899. Berlin 1900.

998. Krafft, F. Kurzes Lehrbuch der Chemie. Anorganische Chemie. 4. Aufl. Leipzig und Wien 1900.

1018. — — Organische Chemie. 3. Aufl. Leipzig und Wien 1901.

1044. Krüss, G. Colorimetrie und quantitative Spectralanalyse. Hamburg und Leipzig 1891.

1009. Landwirthschaft, Die Deutsche — auf der Weltausstellung in Paris 1900. Bonn 1900.

822. Leverett, Frank. The Illinois glacial lobe. Washington 1899. (Monographs of the U. S. Geological Survey, Vol. 38.)

1031. Lippmann, Edm. O. v. Die Chemie der Zuckerarten. Braunschweig 1895.

989. Maquenne, L. Les sucres et leurs principaux dérivés. Paris 1900.

1008. Mendelejeff, D. Uralische Eisenindustrie 1899. St. Petersburg 1900. (Russisch.)

995. Miller, W. v. und H. Kiliani. Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie. 3. Aufl. München 1897.

878a. Moissan, Henri. Nachträge zu: Der elektrische Ofen. Autorisirte deutsche Ausgabe von Th. Zettel. Berlin 1900.

820. Morgan Clements, J. and Henry Lloyd Smith. The crystal falls iron-bearing district of Michigan; with a chapter on the Sturgeon river tongue by William Shirley Bayley and an introduction by Charles Richard van Hise. Washington 1899. (Monographs of the U. S. Geological Survey, Vol. 34.)

1032. Müller-Pouillet. Lehrbuch der Physik und Meteorologie. Braunschweig 1886—1890.

827. Muspratt. Encyclopädisches Handbuch der Technischen Chemie. 4. Auflage. Braunschweig 1888—1898.

1025. Nernst, W. Theoretische Chemie. 3. Aufl. Stuttgart 1900.

1010. Oppenheimer, C. Die Fermente und ihre Wirkungen. Leipzig 1900.

1015. Ostwald, W. Grundlagen der anorganischen Chemie. Leipzig 1900.

642. Ostwald's Klassiker der exacten Wissenschaften. No. 110: J. H. van't Hoff: Die Gesetze des chemischen Gleichgewichts für den verdünnten, gasförmigen oder gelösten Zustand. Uebersetzt u. herausgegeben von Georg Bredig. Leipzig 1900.

998. Panaotović, Iwan P. Chemisches Hilfsbuch. Atomgewichte und deren Multipla, Umrechnungsfactoren und maassanalytische Constanten. Berlin 1900.

1022. Parnicke, A. Die maschinellen Hülfsmittel der chemischen Technik. 2. Aufl. Frankfurt a/M. 1898.

Kat.-Nummer.

1014. Pictet, Aimé. Die Pflanzenalkaloïde und ihre chemische Constitution. Bearbeitet von Richard Wolffenstein. Berlin 1900.

1034. Post, J. Chemisch-technische Analyse. 2. Aufl. Braunschweig 1888—1891.

1002. Raoult, F. M. Tonométrie. Paris 1900.

974. Richter, M. M. Lexikon der Kohlenstoffverbindungen. Lfrg. 81 bis Schluss. Hamburg und Leipzig 1899—1900.

1000. Richter, V. v. Chemie der Kohlenstoffverbindungen oder Organische Chemie. 8. Aufl. Neu bearbeitet von R. Anschütz. I. Bd.: Die Chemie der Fettkörper. Bonn 1900.

1028. — Lehrbuch der anorganischen Chemie. 10. Auflage. Bearbeitet von H. Klinger. Bonn 1899.

825. Rinne, F. Das Mikroskop im chemischen Laboratorium. Hannover 1900.

778. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Hrsggbn. von F. B. Ahrens. IV. Band. Heft 11—12. Julius Schmidt: Ueber die Halogenalkylate und quaternären Ammoniumbasen. Stuttgart 1900.

— — V. Band:

Heft 1. J. H. van't Hoff: Ueber die Theorie der Lösungen. Stuttgart 1900.

Heft 2. A. Ladenburg: Die Entwickelung der Chemie in den letzten zwanzig Jahren. Stuttgart 1900.

Heft 3—5. O. Kröhnke: Die Reinigung des Wassers für häusliche und gewerbliche Zwecke. Stuttgart 1900.

Heft 6. S. Alsinman: Die destructive Destillation in der Erdölindustrie. Stuttgart 1900.

Heft 7—10. August Harpf: Flüssiges Schwefeldioxyd. Darstellung, Eigenschaften und Versendung desselben. Stuttgart 1900.

1035. Schmidt, E. Pharmaceutische Chemie. 4. Aufl. Braunschweig 1898, 1898.

996. —, Julius Ueber die Erforschung der Constitution und die Versuche zur Synthese wichtiger Pflanzenalkaloïde. Stuttgart 1900.

1036. Schultz, G. Chemie des Steinkohlentheers. 3. Aufl. I. Band. Braunschweig 1900.

826. — und P. Julius. Tabellarische Uebersicht der künstlichen organischen Farbstoffe. 3. Aufl. Berlin 1897.

819. Shaler, N. S., J. B. Woodworth and A. F. Foerste. Geology of the Narragansett basin. Washington 1899. (Monographs of the U. S. Geological Survey, Vol. 33.)

940. Société française de physique. Recueil de données numériques publié par —. Optique par H. Dufet, 3me fascicule. Pouvoirs rotatoires. Couleurs d'interférence. Supplément. Paris 1900.

838. Stone, George H. The glacial gravels of Maine and their associated deposits. Washington 1899. (Monographs of the U. S. Geological Survey, Vol. 34.)

824. Technische Hochschule zu Berlin. Die Jahrhundertfeier der Kgl. —. 18.—21. October 1899. Berlin 1900.

990. Tollens, B. Handbuch der Kohlenhydrate. I. Band. 2. Aufl. Breslau 1898. II. Band. Breslau 1895.

1028. Tschermak, G. Lehrbuch der Mineralogie. 5. Aufl. Wien 1897.

821. White, David. Fossil flora of the lower coal measures of Missouri. Washington 1899. (Monographs of the U. S. Geological Survey, Vol. 37.)

1005. Zenker, Wilhelm. Lehrbuch der Photochromie. Neu herausgegeben von B. Schwalbe. Braunschweig 1900.

Kat.-Nummer.

III. Kleinere Schriften, Dissertationen etc.*)

5028. Abegg, R. Anleitung zur Berechnung volumetrischer Analysen. Breslau 1900.

5221. Aderholdt, A. De partibus anorganicis lycopodii chamaecypariseus et clavati. Diss.-Chemica. Bonn 1852. (In latein. Sprache.)

5029. Akselrod, Salomon. Ueber optisch-active Citramalsäure. Inaug.-Diss. Berlin 1899.

5030. Alperin, D. Ueber das 2'-Aethoxy-α-Naphtoflavon. Inaug.-Diss. Bern 1899.

5222. Alwens, F. Stöchiometrische Schemata zur „Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse" von Dr. R. Fresenius. Würzburg 1854.

5031. Arend, K. von. Ueber die Einwirkung von Phosphorchloriden auf einige Amine und über Ester der N-Oxychlorphosphine der aromatischen Reihe. Inaug.-Diss. Rostock 1899.

5032. Auerbach, E. B. Ueber eine neue Synthese des Tetraphenylcyclopentans durch Reduction des Desoxybenzoinbenzylidenacetophenons. Inaug.-Diss. Leipzig 1899.

5033. Bartsch, F. Ueber Synthesen des Cumaranons und einiger Homologen. Inaug.-Diss. Rostock 1900.

5223. Bauck, G. Analyse der Salzsoolen von Colberg nebst Beiträgen zur analytischen Chemie. Inaug.-Diss. Göttingen 1860.

5034. Baum, Marie. Ueber *p*-Xylylhydroxylamin. Beiträge zur Kenntniss des 1-2-Naphtalindiazooxyds. Inaug.-Diss. Zürich 1899.

5035. Bednarski, B. Ueber einige Chalkonderivate. Inaug.-Diss. Bern und Krakau 1900.

5224. Beilstein, Fr. C. Ueber das Murexid. Inaug.-Diss. Göttingen 1858.

5036. Beitter, A. Pharmacognostisch-chemische Untersuchung der Catha edulis. Inaug.-Diss. Strassburg 1900.

5225. Bender, R. Versuche über die Gewinnung des Tellurs aus den Siebenbürgischen Golderzen. Inaug.-Diss. Göttingen 1852.

5037. Berkenbusch, F. Zur Messung von Flammentemperaturen durch Thermoelemente. Inaug.-Diss. Bonn und Leipzig 1898.

5038. Bethmann, F. Ueber *o*-Xylalphtalid und einige Derivate. Inaug.-Diss. Berlin 1899.

5039. Beyme, W. Ueber Methyl-Dibenzoylmethan. Inaug.-Diss. Leipzig 1900.

5226. Bezold, W. von. Zur Theorie des Condensators. Inaug.-Diss. Göttingen 1860.

5040. Bielefeld, P. Experimentelle Untersuchungen über die Variation des Diffusions-Coëfficienten wässriger Zinksulfatlösungen mit der Temperatur und der Anfangs-Concentration. Inaug.-Diss. Zürich 1900.

5228. Bode, G. Ueber das Spirimid. Inaug.-Diss. Göttingen 1857.

5227. Böcking, M. Analysen einiger Mineralien. Inaug.-Diss. Göttingen 1855.

5229. Boedeker, C. Ueber die Verbreitung der Pflanzenstoffe im Allgemeinen nebst einer speciellen Betrachtung einiger Stoffe aus der Familiengruppe der Cocculineen Bartlg. Inaug.-Diss. Göttingen 1848.

5230. — Ammoniak- und Ammonium-Gruppen, organische und anorganische. Göttingen 1862.

5231. — Die Zusammensetzung der natürlichen Silicate. Ein Beitrag zur Mineralogie und Chemie. Göttingen 1857.

5232. — Die gesetzmässigen Beziehungen zwischen der Zusammensetzung, Dichtigkeit und der specifischen Wärme der Gase. Göttingen 1857.

5041. Boes, J. Ueber einige homologe Theercumarone, sowie die Darstellung zweier neuer Homologen des Cumarons. Inaug.-Diss. Rostock 1899.

---

*) Die Schriften mit den Nummern 5221—5377 und 5512—5532 wurden der Bibliothek von Hrn. C. A. Martius als Geschenk überwiesen.

Kat.-Nummer.

5238. Bolton, H. C. On the fluorine compounds of uranium. Inaug.-Diss. Göttingen und Berlin 1866.

5234. Boude, F. La soufre des raffineries Marseillaises à l'exposition universelle de Philadelphie. Marseille 1876.

5235. Boulton, S. B. Alizarine, an industrial evolution. A descriptive account prepared for the international inventions exhibition, 1885. London 1885.

5042. Braunlich, F. Ueber Dirhodanatokobaltsalze und Structurisomerie bei anorganischen Verbindungen. Inaug.-Diss. Zürich und Brünn 1899.

5236. Braschmann, Prof. Theorie der Stabilität des Gleichgewichts. Moskau 1859.

5043. Breslauer, A. Beiträge zur Kenntniss der Phenylaticonesäure. Inaug.-Diss. Strassburg 1900.

5044. Brewer, Ch. E. Cornell University, Department of Chemistry. On the Constitution of Gallein and Coerulein. A. Diss. Easton 1900.

5237. Briegler, H. Ueber die Einwirkung des phosphorsauren Natrons auf Flussspath in der Glühhitze. Inaug.-Diss. Göttingen 1866.

5512. Brodie, B. C. An investigation on the chemical nature of wax. III. On Myricin. London 1849.

5045. Brühl, E. Kritische Studien über die Anwendung des Wasserstoffsuperoxyds in der quantitativen Analyse. Inaug.-Diss. Bern u. Wiesbaden 1899.

5046. Bückel, C. Ueber die Anlagerung einiger Alkohole an Chinon. Inaug.-Diss. Heidelberg 1900.

5238. Bussenius, A. Beiträge zur Kenntniss der liquiden Kohlenwasserstoffe. Inaug.-Diss. Göttingen 1858.

5239. Caldwell, G. C. The fatty acids contained in the oil of the arachis hypogaea, and the oleic acid series. Inaug.-Diss. Göttingen 1856.

5240. Carius, Dr. L. Beitrag zur Theorie der mehrbasischen Säuren, besonders auch deren Sulfo-Derivate. Heidelberg 1861.

5047. Chain, Mowscha. Ueber Hydrazine in der Chinolinreihe. Inaug.-Diss. Berlin 1899.

5241. Chandler, Ch. F. Miscellaneous chemical researches. Inaug.-Diss. Göttingen 1856.

5048. Chesnut, V. K. Principal Poisonous Plants of the United States. Washington 1898.

5242. Clark, T. E. Fichtelit. A fossil carbohydrogen found in the Fichtelgebirge of North-Bavaria. Inaug.-Diss. Göttingen u. Heidelberg 1857.

5049. Clemen, J. Beitrag zur Kenntniss des α-Methylketols. Inaug.-Diss. Rostock 1899.

5243. Cohn, Dr. R. Beitrag zur Alkalimetrie. Inaug.-Diss. Berlin 1858.

3047. —, P. Die moderne Chemie in ihrer Anwendung auf medicinische Präparate. Wien 1900.

5254. Commission internationale pour la réforme de la nomenclature chimique, rapport de la sous-commission française. Paris 1897. (In franz. Sprache.)

3048. Congress für gewerblichen Rechtsschutz. Frankfurt a/M., 14.—16. Mai 1900.

5050. Deichler, Chr. Beiträge zur Kenntniss und zur Darstellung der Wismutsuperoxyde. Inaug.-Diss. Berlin 1899.

5051. Demuth, E. Ueber Ortho-Amidobenzaldoxime. Inaug.-Diss. Zürich und Reichenberg 1899.

3049. Dennstedt, M. Chemisches Staats-Laboratorium in Hamburg 1900. Bericht für das Jahr 1899.

5052. Diels, O. Zur Kenntniss der Cyanurverbindungen. Inaug.-Diss. Berlin 1899.

3050. Divers, E. and T. Haga. Identification and Constitution of Fremy's Sulphazotised Salts of Potassium, his Sulphazate, Sulphazite, etc. Tokyo 1900.

5503. — — Potassium Nitrito-hydroximidosulphates and the Non-existence of Dihydroxylamine Derivatives. Tokyo 1900.

Kat.-Nummer.

5501. Divers, E. and T. Haga. The Interaction between Sulphites and Nitrites. Tokyo 1900.

5504. — and Ogawa Masataka. Ammonium-Amidosulphite. Tokyo 1900.

5502. — — Products of heating Ammonium-Sulphites, -Thiosulphates and -Trithionates. Tokyo 1900.

5056. Drawert, A. Zur Kenntniss der Orthoamidoketone. Inaug.-Diss. Berlin 1899.

5246. Dreher, Dr. E. Beiträge zu unserer modernen Atom- und Molekular-Theorie auf kritischer Grundlage. Halle 1882.

5247. Dresler, W. F. C. Ueber den Hydroxylharnstoff und einige Derivate desselben. Promotionsschrift. Rostock 1868.

5054. Dünnenberger, E. Ueber eine neuerdings als „Jaborandi" in den Handel gekommene Alcornoco-Rinde und über „Alcornoco-Rinden" im Allgemeinen. Inaug. Diss. Zürich 1900.

5248. Eberhard, W. Analysen einiger Thüringer Mineralien. Inaug.-Diss. Göttingen 1855.

5055. Eder, J. M. System der Sensitometrie photographischer Platten. Wien 1899.

5506. — und E. Valenta. Das Spectrum des Brom. Wien 1899.

5505. — — — Normal-Spectren einiger Elemente zur Wellenlängebestimmung im äussersten Ultra-Violett. Wien 1899.

5513. Ehrmann, M. Ed. Progrès réalisés dans l'industrie des matières colorantes en 1892 et 1893.

5250. Eisenstuck, E. M. Ueber die flüssigen Kohlenwasserstoffe des Erdöls von Sehnde bei Hannover. Inaug.-Diss. Göttingen 1859.

5251. Elliot, R. J. On the magnetic combinations with some observations on the action of selenic acid on methylalkohol. Inaug.-Diss. Göttingen 1862.

5252. Erdmann, C. Die unorganischen Bestandtheile in den Pflanzen. Inaug.-Diss. Göttingen 1855.

5056. Errera, L. Georges Clautriau Esquisse Biographique. Bruxelles 1900.

5253. Espenschied, R. Ueber das Stickstoffselen. Inaug.-Diss. Göttingen 1859.

5057. Ferreira da Silva, A. J. Sobre una Reacçao da Cocaïna e Seus Saes. Coimbra 1900. (In portugiesischer Sprache.)

5058. — A Questao dos Vinhos Portuguezes no Brazil. Porto 1900. (In portugies. Sprache.)

5059. — As aguardentes naturaes de bagaço e de vinho e os alcoves industriaes. Porto 1900. (In portugies. Sprache.)

5060. Finckh, C. v. Ueber die Polymeren des Cumarons und seiner Homologen. Inaug.-Diss. Rostock 1899.

5061. Findlay, A. Theorie der fractionirten Fällung von Neutralsalzen und ihre Anwendung in der analytischen Chemie. Inaug.-Diss. Leipzig 1900.

5507. Fischer, Dr. B. und Dr. W. Schimpf. Jahresbericht des Chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Breslau für die Zeit vom 1. April 1898 bis 31. März 1899. Berlin 1900.

5062. —, E. Eröffnungsfeier des neuen I. Chemischen Instituts der Universität Berlin am 14. Juli 1900.

5254. Fittig, R. Ueber Aceton. Inaug.-Diss. Göttingen 1858.

5255. Fleischer, M. Ueber das Tolallylsulfür (Thionessal) und Tolallylsulfid. Inaug.-Diss. Greifswald 1867.

5256. Fletcher, Th. Coal-gas as a labour-saving agent in the mechanical trades. A lecture. Warrington 1884.

5063. Forchheimer, J. Ueber die elektro-magnetische Drehung der Polarisationsebene in Salz- und Säure-Lösungen. Inaug.-Diss. Berlin 1899.

5065. Fränkel, K. Zur Kenntniss des Dihydroisoindols (*o*-Xylylenimin). Inaug.-Diss. Berlin 1899.

5064. Franz, G. Ueber Reduction des *o*-Aethoxyazobenzols. Inaug.-Diss. Berlin 1899.

Kat.-Nummer.

5066. Fresenius, H. Chemische Untersuchung des Kiedricher Sprudels. Wiesbaden 1900.

5257. Fritzsche, J. Ueber einen Kohlenwasserstoff aus Holztheer und seine Verbindung mit Pikrinsäure. 1858.

5258. — Mittheilungen über Kohlenwasserstoffe. 1868.

5259. — Mélanges physiques et chimiques tirés du bulletin de l'académie impériale des sciences de St. Pétersbourg. 1867.

5260. Fuchs, C. W. C. Der körnige Kalk von Auerbach a. d. Bergstrasse. Inaug.-Diss. Heidelberg 1800.

5261. —, Dr. Joh. Nep. Ueber den Opal und den Zustand der Gestaltlosigkeit (Amorphismus) fester Körper. München 1888.

5067. Ganesser, A. W. E. Ueber Gallaminsäurederivate. Inaug.-Diss. Zürich 1900.

5262. Garrigues, S. S. Chemical investigations on Radix Ginseng Americana. Inaug.-Diss. Göttingen 1854.

6265. Gaudin, M. A. Réforme de la chimie minérale et organique, de la morphogénie moléculaire et de la cristallogénie. Paris 1865.

5264. Geerds, R. Das Chromicon sundense. Inaug.-Diss. Berlin 1859.

5068. Geisenheimer, H. Ueber Harnstoffabkömmlinge der Dioxobernsteinsäureester. Inaug.-Diss. Bonn 1898.

5265. Genz, B. Beiträge zur Kenntniss der Xylidinderivate. Inaug.-Diss. Berlin 1870.

5266. Gericke, H. Beiträge zur Kenntniss des Sulfobenzids. Inaug.-Diss. Göttingen 1856.

5270. Gerlach, Dr. G. Th. Die Zersetzung ammoniakalischer Destillationsproducte aus Gaswasser durch Alkalien und Vorschläge zur fabrikmässigen Ausführung dieses Verfahrens. Deutz 1876.

5271. Genther, A. Ueber die Natur und Destillationsproducte des Torbanehill-Minerals. Inaug.-Diss. Göttingen 1855.

5272. Geyger, Dr. A. Bericht über den chemisch-pharmaceutischen Theil der Industrie-Ausstellung 1862 zu London. Speyer 1863.

5273. Giesecke, E. Th. Analysen des Bohnerzes von Mardorf und des daraus gewonnenen Roheisens. Inaug.-Diss. Univers. Göttingen. Leipzig 1858.

5069. Gittelsohn, K. Ueber die Einwirkung von Alkali-Ortho- und -Pyro-Phosphaten auf Ceriverbindungen. Inaug.-Diss. Berlin 1899.

5070. Gley, R. Ueber die isomeren Mesityloxydoxime. Inaug.-Diss. Berlin 1899.

5514. Glocker, Dr. E. F. Ueber einige Erscheinungen an Kalkspathformen.

5071. Glühmann, P. Beitrag zur Kenntniss der Triphosphorsäure und ihrer Salze. Inaug.-Diss. Berlin 1899.

5072. Goecke, E. Ueber den Genauigkeitsgrad elektro-analytischer Arbeitsmethoden, sowie über die kathodische Abscheidung von Kohlenstoff, Schwefel und Phosphor. Inaug.-Diss. Bonn 1900.

5274. Goessmann, K. A. Ueber die Bestandtheile der Canthariden. Inaug.-Diss. Göttingen 1858.

5073. Goldberg, P. Ueber Ortho-Tolyldiketohydrinden und Derivate. Inaug.-Diss. Berlin 1899.

5074. Goldhaber, J. Ueber die Wanderung der Ionen. Inaug.-Diss. Berlin 1899.

5267. Gottfriedsen, Ed. Die Eisengerbung nach dem Knapp'schen Verfahren. Bericht und Calculation. Braunschweig-Wolfenbüttel 1877.

5268. — & Co. Die Rothgerberei und die Mineralgerbung. Wolfenbüttel.

5075. Gottlieb, J. Zur Kenntniss der *o*-Propylbenzoësäure und ihrer Abkömmlinge. Inaug.-Diss. Berlin 1899.

5076. Gramann, A. Ueber die Andalusitvorkommnisse im rhätischen Flüela- und Scabetta-Gebiet und die Färbung der alpinen Andalusite. Inaug.-Diss. Zürich 1899.

5077. Grob, J. Ueber Acetylamidrazon und Hydrazone aliphatischer Nitroverbindungen. Inaug.-Diss. Zürich 1899.

Kat.-Nummer.

5078. Gröbe, H. Ueber das Thiosalicylphosphin und einige Derivate desselben. Inaug.-Diss. Rostock 1899.

5079. Grosch, E. Ueber Raumisomerie bei den chlorsubstituirten Thiosemicarbaziden. Inaug.-Diss. Berlin 1898.

5080. Grosse-Bohle, H. Beiträge zur Frage der Selbstreinigung der Gewässer. Inaug.-Diss. Münster u. Arnsberg 1900.

5269. Gunerth, O. Ueber einige Derivate des flüssigen Binitrotoluols. Inaug.-Diss. Greifswald 1874.

5081. Haaren, A. van. Ueber die Einwirkung von Jodalkylen auf Phosphorquecksilber. Inaug.-Diss. Bonn 1900.

5082. Haasy, van. Ueber die Darstellung von amorphem Silicium, Siliciumsulfid, Siliciumchlorid und von Sulfosilicaten. Inaug.-Diss. Rostock und Berlin 1899.

5275. Haidinger, W. Der Meteorit von Karkova bei Oravitza. Wien 1859.

5083. Hanschke, G. Ueber Chinazolinverbindungen. Inaug.-Diss. Berlin 1899.

5276. Happe, Dr. L. Ueber den physiologischen Entwicklungsgang der Lehre von den Farben. Vortrag. Leipzig 1877.

5277. Hayduck, M. Ueber die Orthoamidotoluolparasulfosäure. Inaug.-Diss. Greifswald 1874.

5084. Helbig, O. M. Beiträge zur Condensation aromatischer *o*-Aldehydophenoxyderivate. Inaug.-Diss. Rostock 1899.

5278. Heidt, Dr. W. Die Fundamental-Eigenschaften des Sauerstoffs und Wasserstoffs. Experimental-Untersuchungen. Berlin 1861.

5085. Helfenstein, A. Ueber die Anwendung des Faraday'schen Gesetzes bei der Elektrolyse geschmolzener Salze. Inaug.-Diss. Zürich u. Leipzig 1900.

5279. Henke, W. Ueber die Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf einige Amide. Inaug.-Diss. Göttingen 1858.

5086. Henkel, F. Ueber einige Derivate des Monoäthyl-Acetal- und Diacetal-Amins. Inaug.-Diss. Rostock 1899.

5087. Henriques, R. Der Kautschuk und seine Quellen. Dresden 1899.

5088. Henry, L. Une page de l'histoire de la Chimie Générale en Belgique. Stas et les lois des poids. Bruxelles 1899.

5280. Hermann, H. Ueber einige Uranverbindungen. Inaug.-Diss. Göttingen 1861.

5090. Hess, H. Einige Derivate des Pseudocumylphenyl- und des Phenylparatolyl-Chlorphosphins und Untersuchungen über das asymmetrische Phosphoratom. Inaug.-Diss. Rostock 1899.

5091. Hillkowitz, G. Beiträge zur Kenntniss des β-Brom-γ-Amidochinolins und des γ-β-Dibromchinolins. Inaug.-Diss. Bonn 1899.

5281. Hipp, F. Ueber das Verhalten von Sauerstoff-Verbindungen bei hoher Temperatur in Schwefelkohlenstoffdampf. Inaug.-Diss. Göttingen 1856.

5282. Hirzel, H. G. Ueber die Oxydationsproducte des Cumols. Inaug. Diss. Göttingen und Leipzig 1866.

5283. Hlasiwetz, H. Ueber die chemische Synthese. Vortrag Wien 1865.

5284. Hobson, J. T. Ueber eine neue Reihe organischer schwefelhaltiger Säuren. Inaug.-Diss. Göttingen und Marburg 1857.

5092. Hofe, Chr. von. Ueber die von planparallelen Schichten elektrolytischer Substanz durchgelassene und reflectirte Intensität Hertz'scher Wellen. Inaug.-Diss. Berlin 1898.

5093. Hoff, J. H. van't. Ueber die Entwicklung der exacten Naturwissenschaften im 19. Jahrhundert. Hamburg und Leipzig 1900.

5094. Hoffmeister, H. Ueber Stromleitung in gemischten Salzlösungen. Inaug.-Diss. Berlin 1999.

5516. Hofmann, A. W. and A. Cahours. Researches on a New Class of Alcohols. 1857.

5515. — Researches regarding the molecular constitution of the volatile organic bases. London 1850.

5517. — and A. Cahours. Researches on the Phosphorus-Bases. 1857.

Kat.-Nummer.

5285. Hübner, H. Ueber das Acrolein. Inaug.-Diss. Göttingen 1859.
5095. Hüthig, E. O. Ueber die Producte der Einwirkung von Natriumbenzoylessigester auf Phtalyldichlorür. Inaug.-Diss. Leipzig 1900.
5286. Hull, J. Beiträge zur Kenntniss der Rhodan-Verbindungen. Inaug.-Diss. Göttingen 1850.
5287. Hurtzig, L. Einige Beiträge zur näheren Kenntniss der Säuren des Phosphors und Arsenike. Inaug.-Diss. Göttingen 1859.
5288. Hvoslef, H. H. Beiträge zur Kenntniss der Phosphormetalle. Inaug.-Diss. Göttingen 1856.
5098. Inwald, O. Studien über die Zusammensetzung und die Eigenschaften von Phosphatgläsern. Inaug.-Diss. Berlin 1899.
5099. Itzig, H. Ueber einige complexe Salze der Wein- und Aepfel-Säure von hoher specifischer Drehung. Inaug.-Diss. Erlangen u. Berlin 1899.
5096. Jablonski, L. Ueber das Diacetonhydroxylamin und stereoisomere aliphatische Ketoxime. Inaug.-Diss. Berlin 1898.
5097. Jänecke, E. Ueber Amidodiäthylcarbinol nebst einigen Derivaten. Inaug.-Diss. Berlin 1898.
5289. Jensen, F. Ueber die Derivate der Paranitrotoluolsulfosäure. Inaug.-Diss. Greifswald 1875.
5290. Joy, Ch. A. Miscellaneous chemical researches. Inaug.-Diss. Göttingen 1858.
5520. Jurisch, Dr. K. W. Die Verunreinigung der Gewässer. Eine Denkschrift im Auftrage der Flusscommission des Vereins zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands. Berlin 1889.
5518. — Ueber Gefahren für die Arbeiter in chemischen Fabriken, Unfallverhütungsmittel und Arbeitsbedingungen. Ein Bericht, dem Verein zur Wahrung der chemischen Industrie Deutschlands erstattet. Berlin 1894.
5519. — Ueber Gefahren für die Arbeiter in chemischen Fabriken, Unfallverhütungsmittel und Arbeitsbedingungen. Eine durch den englischen Parlamentsbericht von 1893 veranlasste kritische Besprechung englischer und deutscher Industrieverhältnisse. Berlin 1895.
5100. Kaiser, F. Zur Kenntniss der Reduction α, β-ungesättigter Ketone und Synthese eines Bisterpens. Ueber das Verhalten von Semicarbazid gegen Mesityloxyd. Inaug.-Diss. Berlin 1899.
5291. Kalle, W. Ueber die Einwirkung des Zinkäthyls auf organische Säure-Chloride. Inaug.-Diss. Marburg 1861.
5101. Keller, B. A. Ueber eine Synthese des Pentaphenyloyclopentans. Inaug.-Diss. Leipzig 1900.
5102. —, E. Ueber das 4'-Oxy-α-Naphtoflavon und das 3'-Methoxy-4'-Aethoxy-α-Naphtoflavon. Inaug.-Diss. Bern 1899.
5292. Kemper, R. Analysen einiger in der Umgegend von Osnabrück gefundener Eisensteine. Inaug.-Diss. Göttingen 1854.
5293. Kerner, G. jun. Das Guanin, dessen Verbindungen und Zersetzungsproducte. Inaug.-Diss. Göttingen und Wiesbaden 1857.
5103. Kersten, J. Ueber einige Condensationen von Aldehyden mit Hydrocotarnin. Inaug.-Diss. Rostock und Berlin 1899.
5294. Kiepenheuer, L. Untersuchungen über Verbindungen aus der Familie des Oxyazobenzols. Bonn 1881.
5295. Klecki, V. v. Analytische Chemie des Vanadins. Hamburg u. Leipzig 1894.
5104. Kleiber, A. Versuche zur Bestimmung des Gehalts einiger Pflanzen und Pflanzentheile an Zellwandbestandtheilen, Hemicellulosen und an Cellulose. Inaug.-Diss. Zürich und Merseburg 1900.
5296. Knothe, E. Ueber die Soolen Salzungens. Inaug.-Diss. Göttingen 1858.
5105. Koelichen, K. Die chemische Dynamik der Acetoncondensation. Inaug.-Diss. Leipzig 1900.
5106. König, A. Synthese von Indazolonen und Triazinen. Inaug.-Diss. Berlin 1899.
5107. —, F. Ueber Aethylchlorid-Narcose. Inaug.-Diss. Bern 1900.

Kat.-Nummer.

5297. Kopp, H. Sonst und Jetzt in der Chemie. Vortrag. Braunschweig 1867.
5298. Kraut, C. Ueber einige Derivate des Cuminols und des Cymens. Inaug.-Diss. Göttingen 1854.
5108. Kreichgauer, A. Ueber den Einfluss von Säuren auf das optische Drehungsvermögen von Asparaginlösungen. Inaug.-Diss. Marburg 1899.
5299. Krieger, G. Zur volumetrischen Bestimmung der Manganverbindungen. Heidelberg 1853.
5300. Krönig, Prof. A. Die Werthlosigkeit einer grossen Anzahl von chemischen Formeln, dargethan durch die Grösse der Fehler in Liebig's Analysen und Neues Verfahren zur Ableitung der Formel einer Verbindung aus den Gewichtsmengen der Bestandtheile. Berlin 1868.
5521. Landolt, Dr. Bericht über die Chemischen Analysen, welche bei den auf Veranlassung des Königl. Preuss. Ministeriums für Handel etc. im Herbst 1866 zu Köln angestellten Raffinirungs-Versuchen mit Rüben-Rohzucker ausgeführt worden sind. Berlin 1867.
5109. Langmuir, A. C., Ph. D., and Charles Baskerville, Ph. D. Index to the literature of Zirconium. Washington City 1899.
5301. Lecco, M. T. Ueber die Constitution der Ammoniumverbindungen und des Salmiaks. Inaug.-Diss. Zürich 1875.
5302. Leesen, A. v. Ueber die Fabrication der Soda Inaug.-Diss. Göttingen 1859.
5110. Leisse, F. Ueber die Einwirkung von Brom auf *p*-Oxyzimmtsäure. Inaug.-Diss. Marburg 1899.
5118. Lepère, E. Ueber drei isomere Oxyvalerolactone und ihre Umwandlung in Lävulinsäure. Inaug.-Diss. Strassburg 1900.
5508. Leser, M. Georges. Thèses présentées à la faculté des sciences de Lyon pour obtenir le titre de docteur ès sciences de l'université de Lyon. Lyon 1900.
5114. Levi, Robert. Synthese des 2-Oxyflavons. Inaug.-Diss. Bern 1899.
5303. Lewinstein, Dr. G. Ueber die Zusammensetzung des glasigen Feldspaths. Ein Beitrag zur Kenntniss der vulkanischen Gesteine. Inaug.-Diss. Heidelberg 1856.
5115. Liebermann, H. Untersuchungen über den Farbstoff der Cochenille. Inaug.-Diss. Berlin 1899.
5304. —, Prof. Dr L. Tabellen zur Reduction der Gasvolumina auf 0 Grad und 760, oder 1000 Millimeter Quecksilberdruck zum Gebrauche bei Gasanalysen in chemischen und chemisch-technischen Laboratorien. Stuttgart 1882.
5305. Liebig, J. v. Ueber die Gährung, über die Quelle der Muskelkraft und über Ernährung. (Neue Folge.) München 1870.
5116. Liebknecht, O. Ueber die Sauerstoffsäuren des Jods. Inaug.-Diss. Berlin 1899.
5306. Liebreich, O. L'hydrate de chloral. Paris 1870.
5307. Lightfoot, J. Researches on some curious properties of camphor, with an account of its use in detecting the presence of grease, and of its action on albumen. Accrington 1863.
5308. Limpricht, H. Ueber die aus Cyansäure und Aether entstehenden Verbindungen. Göttingen 1850.
5117. Liotard, E. Les Huiles Essentielles. Paris 1900.
5309. List, C. Ueber das sogenannte Terpenthinölhydrat. Inaug.-Diss. Göttingen 1848.
5310. Little, G. On selenium and some of the seleniurets. Inaug.-Diss. Göttingen 1859
5118. Loew, O. The Physiological rôle of mineral Nutrients. Washington 1899.
5119. Losanitsch, S. M. Chemische Untersuchungen. (In russ. Sprache.)
5311. Lossen, W. Ueber das Cocaïn. Inaug.-Diss. Göttingen 1862.
5312. Luboldt, R. De ankerito. Diss. inaug. Berlin 1857. (In latein. Sprache.)
5121. Ludewig, H. Beiträge zur Kenntniss der Brenzkatechinessigsäure. Inaug.-Diss. Rostock und Dresden 1899.

Kat.-Nummer.

5120. Lüders, M. Ueber einige Aminoverbindungen der Puringruppe. Inaug.-Diss. Berlin 1899.

5122. Lüttgen, G. Ueber die Anlagerung von Blausäure an Benzalmalonsäure-Äthylester und über die Einwirkung von Ammoniak auf Cyanbenzylmalonsäureester. Inaug.-Diss. Bonn 1899.

5318. Lunge, Prof. Dr. G. Tabellen für Gasanalysen, gasvolumetrische Analysen, Stickstoffbestimmungen etc. Braunschweig 1897.

5123. Luther, R. Studien über umkehrbare photochemische Processe. Habilitationsschrift. Leipzig 1899.

5124. Lutz, O. J. Ueber die Einwirkung von Ammoniak und Aminbasen auf Halogenbernsteinsäuren. Inaug.-Diss. Rostock 1899.

5314. Mallet, J. W. Account of a chemical examination of the celtic antiquities in the collection of the royal irish academy, Dublin. Inaug.-Diss. Göttingen und Dublin 1852.

5125. Manassewitsch, E. Beiträge zur Kenntniss der Molybdate des Zinks und Cadmiums. Inaug.-Diss. Bern 1900.

5126. Mannheim, E. Ueber die Einwirkung von Jodalkylen auf Quecksilberantimonid. Inaug.-Diss. Bonn 1900.

5315. Manross, N. S. Experiments on the artifical production of crystallized minerals. Inaug.-Diss. Göttingen 1852.

5316. Marchlewski, Dr. L. Die Chemie des Chlorophylls. Hamburg und Leipzig 1895.

5317. Martius, C. A. Ueber die Cyanverbindungen der Platinmetalle. Inaug.-Diss. Göttingen 1860.

5127. Matfus, J. Zur Kenntniss der Reaction zwischen Hydroxylamin und ungesättigten Ketonen. Inaug.-Diss. Berlin 1899.

5318. Mayer, W. Ueber das Verhältniss der Phosphorsäure zu dem Stickstoff in einigen Samen. Abhandlung nebst einem Anhange über die Trennung der Phosphorsäure von dem Eisenoxyde und der Thonerde. München 1856.

5128. Mayrhofer, F. M. Ueber das Oxaminocarvoxim und seine Ueberführung in Dihydrocarvyldiamin. Inaug.-Diss. Berlin 1899.

5129. Megerle, W. Ueber aromatische Ortho-Phosphorsäureester und über Aethylendiamin-Additionsproducte an Salze zweiwerthiger Metalle. Inaug.-Diss. Zürich und Saalfeld (Saale) 1900.

5509. Mendeléeff, D. Recherches expérimentales sur les oscillations de la balance. St. Pétersbourg 1900.

5130. Menne, E. Ueber Pseudoharnstoffe. Inaug.-Diss. Berlin 1899.

5131. Mentzel, C. Ueber Derivate des Dibenzalketopentamethylens. Inaug.-Diss. Halle-Wittenberg 1900.

5132. Metelka, M. Ueber die Wanderung der Ionen. Inaug.-Diss. Berlin 1899.

5133. Meves, W. Ueber die Einwirkung von Cyan auf aromatische Amine. Inaug.-Diss. Rostock und Dresden 1899.

5134. Meyer, F. C. Ueber die Einwirkung von Phenylisocyanat auf Aminocrotonsäureester. Inaug.-Diss. Rostock 1900.

5135. —, O. Versuche zur quantitativen Bestimmung der bei der Zersetzung der Eiweisskörper durch Säuren entstehenden Basen. Inaug.-Diss. Zürich 1900.

5319. Michel, F. R. Ueber krystallisirte Verbindungen des Aluminiums mit Metallen. Inaug.-Diss. Göttingen 1860.

5136. Miniat, K. Ueber Monooxybenzalbromindanon. Inaug.-Diss. Bern 1900.

5137. Moses, N. Ueber *p* Cyanbenzylchlorid. Inaug.-Diss. Berlin 1899.

5138. Mülfarth, P. Ueber Adsorption von Gasen an Glaspulver. Inaug.-Diss. Bonn 1900.

5139. Müller, H. Ueber Isorhodanatopentamminkobaltsalze. Inaug.-Diss. Zürich 1900.

5320. —, H. Ueber die Palladamine. Inaug.-Diss. Göttingen 1858.

5321. —, Th. Ueber die Einwirkung des trocknen Chlorgases auf Hydrobenzamid. Inaug.-Diss. Göttingen 1859.

Kat.-Nummer.

5140. **Naudm, Ph. P.** Ueber Umlagerungen der stereoisomeren Dibenzalbernsteinsäuren und α-Benzol-γ-Diphenylitaconsäuren. Inaug.-Diss. Leipzig 1899.

5141. **Nathansohn, P.** Beiträge zur Cumaronsynthese. Inaug.-Diss. Rostock 1900.

5142. **Naumann, K.** Zur Constitution des Indigocarmins. Inaug.-Diss. Halle-Wittenberg 1900.

5143. **Neuhäusser, M. B.** Ueber die Darstellung des Mono- und Dibenzoylmalonsäureesters und über die Einwirkung von Phenylhydrazin auf diese Ester. Inaug.-Diss. Leipzig 1899.

5144. **Neumann, Elsa.** Ueber die Polarisationscapacität umkehrbarer Elektroden. Inaug.-Diss. Berlin und Leipzig 1899.

5145. **Norden, K.** Ueber den Vorgang an der Aluminium-Anode. Inaug.-Diss. Berlin und Halle a. S. 1899.

5146. **Oderfeldt, St.** Ueber einige aromatische Verbindungen mit dem Atomcomplex C=C—CO und Synthese des 2-4'-Dioxyflavons. Inaug.-Diss. Bern 1899.

5147. **Oettingen, H. von.** Ueber die Zersetzung des Natriumthiosulfats durch Säuren. Inaug.-Diss. Leipzig 1900.

5822. **Oppler, Th.** Ueber die Jodverbindungen des Iridiums. Inaug.-Diss. Göttingen 1857.

5148. **Orgler, A.** Ueber die zur disruptiven Entladung in einigen Gasen bei verschiedenen Drucken nothwendige Potentialdifferenz. Inaug.-Diss. Berlin 1899.

5149. **Ottens, J.** Ueber die N-Phosphine des Monoäthylanilins. Inaug.-Diss. Rostock 1899.

5522. **Pape, C.** Augentur quae nota sunt de Pulveris Pyrii Theoria Chymica. Diss. inaug. Berlin 1861. (In latein. Sprache.)

5150. **Pastor, J.** Ueber einige Propylendiamin-Metallsalze. Inaug.-Diss. Zürich 1900.

5524. **Paternò, E.** Ricerche sopra l'acido usnico e sopra due nuovi principii che lo accompagnano nella zeora sordida. Rom 1876. (In ital. Sprache.)

5151. **Paul, V.** Ueber einige Abkömmlinge des Phtalazons und eine Synthese des 1-Aethylphtalazins. Inaug.-Diss. Berlin und Weimar 1899.

5523. **Pauli.** Zur chemischen Charakteristik der Solaneen (Manuscript).

5823. **Pechmann, Freiherr H. v.** Ueber die Sulfosäuren des Paratoluidins. Inaug.-Diss. Greifswald 1874.

5525. **Perkin, W. H.** The History of Alizarin and allied colouring matters, and their production from coal. tar. London 1879.

5152. **Perlin, R.** I. Elektrolytische Oxydation des Anthrachinons, einiger Derivate und des Phenanthrenchinons. II Das Verhalten des Phenanthrenchinons gegen Säureanhydride, insbesondere Essigsäureanhydrid. Inaug.-Diss. Berlin 1899.

5510. **Pettenkofer, M. v.** Jubiläums-Ausgabe 1850—1900. Berlin 1900.

5526. **Pilenco, A.** L'examen préalable des inventions. Paris 1898.

5153. **Pitsch, M.** Ueber Phosphorsuboxyd. Inaug.-Diss. Rostock 1900.

5824. **Poppe, R. F.** Unsere Farben und Farbwaaren, deren volksthümliche Benennung und Zulässigkeit bei der Herstellung von Nahrungs- und Genuss-Mitteln. Gesetz vom 5. Juli 1887. Leipzig.

5825. **Potyka, J.** Untersuchungen einiger Mineralien. Inaug.-Diss. Göttingen und Berlin 1859.

5154. **Power, F. B.** The wellcome Chemical research laboratories. Established 1896. London.

5826. **Quincke, Dr. H.** Balneologische Tafeln. Graphische Darstellung der Zusammensetzung und Temperatur der wichtigsten Heilquellen. Berlin 1872.

5155. **Redlich, B.** Ueber die Beweglichkeit von Cadmium in wässrigen Lösungen seines Sulfates und Jodides. Inaug.-Diss. Berlin 1899.

Kat.-Nummer.

5156. Reich, M. Ueber elektrische Leitung reiner Substanzen. Inaug.-Diss. Berlin 1900.

5157. —, E. Beitrag zur Kenntniss der Filixgerbsäure. Inaug.-Diss. Leipzig 1900.

5827. Reichardt, Dr. E. Chemische Untersuchung der Mineralquelle zu Liebenstein im Herzogthum Sachsen-Meiningen. Hannover 1859. Nebst einem Vorwort von Dr. H. Doebner.

5527. Reiss, W. Die geologischen Verhältnisse der Fundstellen fossiler Säugethier-Knochen in Ecuador. Berlin.

5158. Reischach, Graf Eberhard v. Beiträge zur Kenntniss der drei isomeren Benzoxacetsäuren. Inaug.-Diss. Berlin 1899.

5328. Reuleaux, F. Kurzgefasste Geschichte der Dampfmaschine. Braunschweig 1864.

5159. Reuter, A. Krystallographische Untersuchung einiger organischer Verbindungen. Inaug.-Diss. Berlin und Stuttgart 1899.

5528. Reverdin, F. und E. Nölting. Ueber die Constitution des Naphtalins und seiner Abkömmlinge. Genf 1880.

5160. Richter, E. Ueber aromatische Borbromide, deren Derivate und über Borbenzoësäure. Inaug.-Diss. Rostock 1900.

5329. Riess, J. C. De aromaticis quibusdam alcoholis isobutylici derivatis. Diss. Inaug. Berlin 1870. (In latein. Sprache.)

5161. Rissom, J. Untersuchungen über den Stickstoffwasserstoff N_3H. Inaug.-Diss. Bonn und Kiel 1898.

5162. Robertson, G. Ueber die Verseifungs- und Reductions-Producte des Phenyldibenzoylglutarsäuredimethylesters. Inaug.-Diss. Leipzig 1899.

5163. Roeder, G. Ueber Pulegon und Isopulegon. Einwirkung einiger Amine auf α-Chlorbutanon. Inaug.-Diss. Berlin 1899.

5330. Röntgen, Dr. W. Eine neue Art von Strahlen. Würzburg 1895.

5164. Rohrbach, E. Ueber Telluro-Phenoläther und Dichlortelluroketone. Inaug.-Diss. Rostock 1900.

5331. Rood, O. N. The Practical Value of Physical Science. Inaug.-Diss. Troy 1859.

5529. Rose, G. Ueber die Krystallform der rhomboëdrischen Metalle, namentlich des Wismuths. Berlin 1850.

5165. Rosenthal, H. Ueber die Absorption, Emission und Reflexion von Quarz, Glimmer und Glas. Inaug.-Diss. Berlin und Leipzig 1899.

5166. Sachs, F. Untersuchungen über Derivate alkylirter Phtalimide. Inaug.-Diss. Berlin 1898.

5167. Salis, R. v. Synthese des 3.2'-Dioxyflavons. Inaug.-Diss. Bern 1899.

5168. Samelson, Minna. Ueber Permanganmolybdate. Inaug.-Diss. Bern und Leipzig 1900.

5169. Sarghel, J. Ueber die Elektrolyse der Bromide der Erdalkalien. Inaug.-Diss. Berlin und Halle a. S. 1899.

5332. Schaeffer, L. Ueber Isomerien bei den Naphtalinabkömmlingen. Inaug.-Diss. Leipzig 1869.

5170. Schalhorn, Th. Ueber einige N-Chlorphosphine der aliphatischen secundären Amine. Inaug.-Diss. Rostock 1899.

5171. Schaper, L. Specifisches Gewicht und Dichte in ihren für den Chemiker wichtigen Beziehungen, und Gasvolumenverhältnisse bei Synthese und Analyse. Darst. für den studirenden Chemiker. Rostock 1900.

5172. Scheda, K. Einwirkungsproducte von Pyridin und Trimethylamin, Chinolin und Isochinolin auf Bromacetanilid und Bromacetophenon. Inaug.-Diss. Marburg 1899.

5333. Scherer, Dr. J. J. Tabellarische Uebersicht des Verhaltens der gewöhnlichen, bei analytischen Untersuchungen vorkommenden Stoffe gegen Reagentien. Wien 1861.

5334. Schlagintweit, Dr. H. Ueber Messinstrumente mit constanten Winkeln (Linsen- und Prismen-Porrhometer). Inaug.-Abhandl. Augsburg 1849.

Kat.-Nummer.

5173. Schmidt, H. Ueber einige Oxyamido- und Oxyamidochlor-Ketone der aromatischen Reihe. Inaug.-Diss. Rostock 1900.

5174. —, O. Ueber die Constitution der Einwirkungsproducte von Diazoverbindungen auf primäre Nitrokörper und über stereoisomere Hydrazone. Inaug.-Diss. Bonn 1898.

5175. Schneider, F. Beiträge zur Kenntniss der krystallinischen Flüssigkeiten. Inaug.-Diss. Marburg 1899.

5880. Schönbein, Chr. F. Ueber den Einfluss des Sonnenlichtes auf die chemische Thätigkeit des Sauerstoffs und den Ursprung der Wolkenelektricität und des Gewitters. Basel 1850.

5176. Schöne, A. Zur Kenntniss der Rübenmelassen und der Pentosane. Inaug.-Diss. Rostock 1899.

5885. Schrötter, Prof. A. Bericht an die kaiserliche Academie der Wissenschaften über eine mit deren Unterstützung nach England und Frankreich unternommene wissenschaftliche Reise. Wien 1850.

5886. Schuch, L. Versuche über das chemische Verhalten des Kryoliths. Inaug.-Diss. Göttingen 1862.

5887. Schüler, C. L. E. Ueber die künstliche Darstellung des Greenockits und einige andere Cadmium-Verbindungen. Inaug. Diss. Göttingen 1858.

5888. Schulz, H. Ueber eine dem Goldpurpur analoge Silberverbindung. Inaug.-Diss. Göttingen 1857.

5889. —, O. Untersuchungen über einige Cyan-Verbindungen. Inaug.-Diss. Göttingen 1856.

5840. Schunck, E. On Indigo-blue from Polygonum tinctorium and other plants. London 1878.

5177. Schwarz, R. Ueber die Synthese einiger Pyrimidinderivate. Inaug.-Diss. Berlin 1899.

5841. Schwarzenberg, Ad. Em. Untersuchungen über die pyrophosphorsauren Salze. Inaug.-Diss. Göttingen 1847.

5842. Schweigger, Dr. J. S. C. Ueber stöchiometrische Reihen im Sinne Richter's auf dem wissenschaftlichen Standpunkte der neuesten Zeit. Halle 1858.

5178. Schweizerischen Universitätsschriften, Jahresverzeichniss der —, 1899-1900. Basel 1900.

5843. Seyferth, A. Die Verbindungen der Metalle mit Stickstoff. Inaug.-Diss. Göttingen 1854.

5844. Siemens, F. Ueber den Verbrennungsprocess mit specieller Berücksichtigung der praktischen Erfordernisse. Vortrag, gehalten am 18. December 1886 im Bezirksverein Deutscher Ingenieure zu Leipzig. Berlin 1887.

5845. Sieveking, J. P. Ueber einige Derivate des Cuminols und Cymens. Inaug.-Diss. Göttingen 1857.

5181. Skinner, C. A. Ueber das Anodengefälle bei der Glimmentladung. Inaug.-Diss. Berlin 1899.

5179. Söderbaum, H. G. Ueber Metalltrennungen mittelst Acetylen. Stockholm 1900.

5180. Soenderop, F. Ueber die Einwirkung von Quecksilbersalzen auf Kobaltidcyanalkalien. Inaug.-Diss. Berlin 1899.

5846. Sprengel, Dr. phil. H. The Hell-Gate Explosion near New York, and so-called „Rackarock", with a few words on so-called „Panclastite". London 1886.

5847. — The origin of Melinite and Lyddite (Picric Acid). London 1890.

5848. Springmühl, Dr. F. Die chemische Prüfung der künstlichen Farbstoffe. Berlin 1878.

5182. Spruck, W. Ueber Additionsproducte von Aethylendiamin an Salze zweiwerthiger Metalle. Inaug.-Diss. Zürich 1898.

5849. Staedeler, Dr. G. Untersuchungen über das Chloral. Inaug.-Diss. Göttingen 1846.

Kat.-Nummer.

5183. Steinbock, H. Ueber eine neue Bildungsweise von Nitrosoverbindungen. Inaug.-Diss. Berlin 1899.

5184. Steinhäuser, S. Ueber unterschwefligsaure und schwefligsaure Doppelsalze des Silbers, Kupfers und Quecksilbers. Inaug.-Diss. Berlin 1899.

5185. Stens, A. Zur Kenntniss des Sulfocarbanilids und dessen Derivate. Inaug.-Diss. Rostock und Dresden 1899.

5186. Stock, A. Ueber eine quantitative Trennung des Arsens vom Antimon. — Monobromacrolein und Tribrompropionaldehyd. — Ueber einige Bromnitrosokohlenwasserstoffe und ihre Umwandlung in Pseudonitrole. Inaug.-Diss. Berlin 1899.

5187. Striegel, A. Ueber die Producte der Condensation des Methyläthylketons mit Bernsteinsäurediäthylester unter dem Einfluss von Natriumäthylat. Inaug.-Diss Leipzig 1900.

5850. Stromeyer, E. Ch. F. Libertumne acidum sanguine continetur? Disquisitio Chemico-Medica. Inaug. Göttingae 1881. (In latein. Sprache.)

5188. Tedesko, V. Beiträge zur Kenntniss indoxylartiger Verbindungen. Inaug.-Diss. Zürich und Wien 1900.

5189. Tendeloff, A. Ueber die Einwirkung von Monochloracetal auf die Monoalkyläther der zweiwerthigen Phenole. Inaug.-Diss. Rostock 1900.

5190. Thoma, F. Ueber einige Chalkonderivate. Inaug.-Diss. Berlin 1900.

5191. Thomann, J. Untersuchungen über den gegenwärtigen Stand der Frage der Verunreinigung der Limmat durch die Abwässer der Stadt Zürich. Inaug.-Diss. Zürich und Leipzig 1900.

5851. Toczynski, F. Ueber die Platincyanide und Tartrate des Berylliums. Inaug.-Diss. Dorpat 1871.

5852. Traun, H. Versuch einer Monographie des Kautschuks. Inaug.-Diss. Göttingen 1859.

5853. Trenn, A. L. Neues über Wärme und Licht. Vorgetragen am 28. November und 12. December 1867. Berlin.

5192. Treutler, G. Ueber einige aromatische Amido-Chlorketone und den *p*-Dimethylindigo. Inaug.-Diss. Rostock 1900.

5854. Trinius, P. Ueber einige Derivate der Hydratropasäure Inaug.-Diss. Strassburg und Wiesbaden 1898.

5855. Tuchen, A. Ueber die organischen Bestandtheile des Cacao. Inaug.-Diss. Göttingen 1857.

5856. Ufer, C. E. Ueber das Stickstoffchrom. Inaug.-Diss. Göttingen 1859.

5857. Uhrlaub, G. E. Die Verbindungen einiger Metalle mit Stickstoff. Inaug.-Diss. Göttingen 1859.

5193. Ulrich, K. Zur Kenntniss der aromatischen Arsoniumverbindungen und der aromatischen Arsenbetaine. Inaug.-Diss. Rostock 1900.

5858. Uslar, L. v. Beiträge zur Kenntniss des Wolframs und Molybdäns. Inaug.-Diss. Göttingen 1855.

5859. Uricoechea, E. Ueber das Iridium und seine Verbindungen. Inaug.-Diss. Göttingen 1854.

5860. Voelckel, C. F. Disquisitiones quaedam chemicae. Inaug.-Diss. Göttingen 1861. (In latein. Sprache).

5861. Völcker, A. Chemische Untersuchung des Schildpatts. Inaug.-Diss. Göttingen 1847.

5862. Vogel, A. Ueber die verschiedenen Arten der Gallerte aus den Knorpeln und Knochen. Inaug.-Diss. München 1840.

5194. —, C. v. Ueber Einwirkung von Isodialursäure auf Sulfoharnstoff. Inaug.-Diss. Rostock und Hannover 1900.

5863. Vogt, C. Ueber Benzylmercaptan und zweifach-Schwefelbenzyl, sowie über eine neue Bildungsweise der Mercaptane überhaupt. Inaug.-Diss. Marburg 1861.

5511. Volhard, J. Gutachten in Sachen der Stadt Magdeburg gegen die Mansfeldsche Gewerkschaft und Genossen. Halle a. S.

5195. Wack, A. Ueber Derivate des Phenanthrens. Inaug.-Diss. Zürich 1900.

Kat.-Nummer.

5196. Wagner, K. Untersuchungen über Benzidin und *p*-Diphenol. Inaug.-Diss. Marburg 1899.

5197. Wasielewski, W. v. Ueber Fixirungsflüssigkeiten in der botanischen Mikrotechnik. Inaug.-Diss. Bonn und Braunschweig 1899.

5198. Weber, O. H. Ueber die Aenderungen der freien Energie bei geschmolzenen Halogenverbindungen einiger Metalle. Inaug.-Diss. Zürich und Leipzig 1899.

5364. —, R. Ueber die Verbindungen des Aluminiums mit den Salzbildnern. Chemische Inaug.-Diss. Göttingen und Stettin 1858.

5365. —, R. Atomgewichts-Tabellen zur Berechnung der bei analytisch-chemischen Untersuchungen erhaltenen Resultate, zugleich als Nachtrag zu dem Handbuche der analytischen Chemie von H. Rose.

5366. Weckwarth, E. Ueber die Derivate der Metabromorthosulfotoluolsäure. Inaug.-Diss. Greifswald 1874.

5199. Wedekind, Dr. E. Die Grundlagen und Aussichten der Stereochemie. Leipzig 1900.

5200. Weigert, F. Zur Kenntniss des aus *γ*-Chlorbutyronitril entstehenden Körpers $C_8H_{10}S_3$ Inaug.-Diss. Berlin 1899.

5201. Weiss, F. Zur Kenntniss der tertiären aromatischen Arsine. Inaug.-Diss. Rostock 1899.

5367. Weisbach, A. Ueber die Monstrositäten tesseral krystallisirender Mineralien. Inaug.-Diss. Heidelberg und Freiberg 1858.

5202. Weissbrenner, H. Ueber Phenylglycin-*o*-carbonsäure. Inaug.-Diss. Halle-Wittenberg, Halle a. S. 1900.

5203. Werdenberg, H. Ueber Sulfosäuren und einige andere Derivate des Diphenylamins. Inaug.-Diss. Zürich 1899.

5204. Wernick, W. Ueber die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf N-alkylirte Piperidinbasen. Inaug.-Diss. Rostock 1899.

5531. Westmann, G. Ueber das Friedrich Siemens'sche neue Heizverfahren mit freier Flammenentfaltung. Berlin 1886.

5206. Wichelhaus, Dr. H. Wirthschaftliche Bedeutung chemischer Arbeit. Braunschweig 1900.

5368. — De Constitutione et connexu acidorum organicorum eorum, quae tres carbonis atomos continent praeter oxygenium et hydrogenium. Inaug.-Diss. Berlin. (In latein. Sprache.)

5207. — Historische Ausstellung (ausser Preisbewerb) im Auftrage des Vorstandes der Deutschen chemischen Gesellschaft für die Weltausstellung in Paris 1900.

5369. Wicke, C. Ueber die Umwandlung einiger Aldehyde in zweisäurige Alkohole. Inaug.-Diss. Göttingen 1857.

5208. Wiegand, C. Ueber Halogenverbindungen des Thalliums. Inaug.-Diss. Berlin 1899.

5209. Wilcke, F. Ueber Derivate des *γ*-Pyrons. Inaug.-Diss. Halle-Wittenberg und Leipzig 1900.

5210. Winkler, Dr. C. Wann endet das Zeitalter der Verbrennung? Vortrag, gehalten beim allgemeinen Bergmannstage in Teplitz am 5. September 1899. Freiberg 1900.

5211. Winship, W. E. Zur Theorie der Potentialgefälle in verdünnten Lösungen Inaug.-Diss. Berlin 1899.

5218. Wiskott, F. Ueber substantive Azofarbstoffe. Inaug.-Diss. Berlin 1899.

5532. Witt, Dr. O. N. Die wilden Seiden. Vortrag, gehalten im Verein zur Beförderung des Gewerbefleisses zu Berlin am 3. Januar 1887. Berlin 1887.

5370. — Ueber den Polierschiefer von Archangelsk-Kurojedowo im Gouv. Simbirsk.

5371. —, W. de. Ueber das Kobalt und seine Darstellung in reinem Zustande. Inaug.-Diss. Göttingen 1857.

5372. Wittstein, Dr. G. C. Widerlegung der chemischen Typenlehre. München 1862.

Kat.-Nummer.

5373. Wöhler, F. und E. v. Siebold. Das forensisch-chemische Verfahren bei einer Arsenik-Vergiftung. Berlin 1847.

5374. Wohlwill, E. Ueber isomorphe Mischungen der seleneauren Salze. Inaug.-Diss. Göttingen 1860.

5214. Wulfing, Dr. E. A. Ueber einige krystallographische Constanten des Turmaline und ihre Abhängigkeit von seiner chemischen Zusammensetzung. Stuttgart 1900.

5375. Wüllner, A. Ueber den Einfluss des Procentgehaltes auf die Spannkraft der Dämpfe aus wässerigen Salzlösungen. Inaug.-Diss. München 1856.

5215. Wyss, H. R. Experimental-Untersuchungen über die Abänderung elektromotorischer Kräfte im magnetischen Felde. Inaug.-Diss. Zürich 1900.

5216. Zahn, O. Beiträge zur Kenntnis der o-Amidosalicylsäure. Rostock 1899.

5217. Zawidzki, J. v. Ueber die Dampfdrucke binärer Flüssigkeitsgemische. Leipzig 1900.

5376. Zeising, A. Das Normalverhältniss der chemischen und morphologischen Proportionen. Leipzig 1856.

5218. Zeitlin, M. Beiträge zur Kenntniss ungesättigter Oxyketone. - Inaug.-Diss. Bern 1899.

5377. Zeller, G. H. Studien über die ätherischen Oele. Das chemischen Theiles 1. Abschnitt. Landau 1850.

5219. Zimmer, F. Ueber einige aromatische O-Phosphine. Inaug.-Diss. Rostock 1899.

5220. Zimmermann, R. Ueber einige Selenketone. Inaug.-Diss. Rostock 1899.

Gabriel,
z. Z. Bibliothekar.

Geschäftsordnung

für die

Bibliothek

der

Deutschen chemischen Gesellschaft.

(Vorstands-Beschlüsse vom 27. 7. 1879, 28. 11. 1886, 1. 12. 1896 und 20. 11. 1900.)

§ 1. Das Lesezimmer der Bibliothek, W. Sigismundstr. 4, im Hofmannhaus ist zur Benutzung, sowie zur Aus- und Zurück-Gabe von Büchern Montags von 4—8 Uhr, Donnerstags von 10—2 Uhr, an den übrigen Wochentagen von 8—7 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.

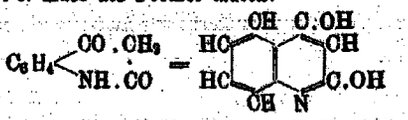
§ 10. Die Bibliothek ist vom 15. August bis 1. October geschlossen.

Berichtigungen.

Jahrg. 32, Heft 10, S. 1661, Z. 19 v. o. lies: $C_{14}H_{10}O_3N_2$ statt $C_{14}H_{10}O_3N_2$.
» 32, » 10, S. 1661, Z. 22 v. u. lies: $C_{14}H_{10}O_3N_2$ statt $C_{14}H_{10}O_3N_2$.
» 32, » 10, S. 1767, Z. 1 v. u. lies:

$CH_3.C.O.CH$ $\quad$ $CH_3.C.O.C.COOH$
$HOOC.C—C.CH_3$ statt $HC—C.CH_3$

» 32, » 12, S. 2102, Z. 1 v. o. lies: 182° statt 128°.
» 32, » 18, S. 3538, Z. 7 v. o. lies: »nach einstündigem Stehen« statt »Erhitzen«.
» 32, » 18, S. 3546, Z. 18 v. u. lies: Quecksilbermethylnitrat statt Quecksilbernitrat.
» 32, » 18, S. 3570, Z. 13 v. o. muss die Formel lauten:

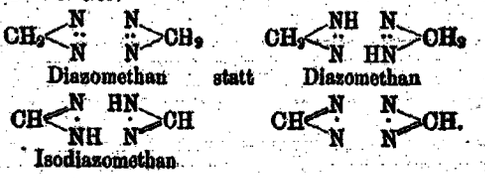


» 32, » 18, S. 3611, Z. 2 u. 1 v. u. lies: $C_{20}H_{24}ON_2$ statt $C_{20}H_{24}ON$.
» 32, » 18, S. 3624, Z. 9 v. u. lies: Schmp. +8° statt Schmp. +48°.
» 32, » 18, S. 3637, Z. 13 v. u. lies: $C_7H_4ONBr_3$ statt $C_7H_4BrONBr_2$.
» 32, » 18, S. 3648, Z. 11 u. 12 v. o. lies:

$C_{17}H_{29}N_1O_6$. Ber. N 7.32. Gef. N 7.51
statt $C_{17}H_{28}N_2O_6$. Ber. N 7.90, C 57.62, H 7.84.
Gef. » 7.98, » 58.09, » 7.67.

» 32, » 18, S. 3693, Z. 20 v. o. lies: Nitro-*p*-dimethylamino-*β*-methylcumarin statt Nitro-*p*-dimethyl-*β*-cumarin.
» 32, » 19, S. 4083, Z. 13 u. 14 v. u. lies: 1529 statt 1520.
» 32, » 19, S. 4085, Z. 2 v. u. lies: Z. 6 v. o. statt Z. 6 v. u.

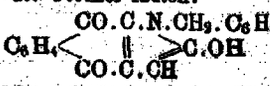
» 33, » 1, S. 55, Z. 3 v. o. lies: $C_{16}H_{28}O_6$ statt $C_{16}H_{28}O_6$.
» 33, » 1, S. 55, Z. 9 v. o. lies: 2,3,3-Trimethyl-hexan-1,2',6-säure statt 2,3,3-Tetramethyl-hexan-1,2',6-säure.
» 33, » 1, S. 62, Z. 22 v. o. lies:



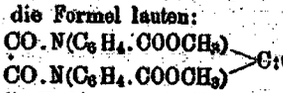
Diazomethan statt Diazomethan

Isodiazomethan

Jahrg. 33, Heft 1, S. 194, Z. 14 v. o. lies: 222—223° statt 222—232°.
» 33, » 2, S. 257, Z. 8 v. o. lies: $C_{17}H_{18}N_4O_6$ statt $C_{17}H_{16}N_6O_6$.
» 33, » 2, S. 273, Z. 20 v. o. lies: $C_6H_3.\overset{1}{C}H_3.\overset{2}{N}O.\overset{3}{C}H_3$ statt $C_6H_3.\overset{1}{C}H_3.\overset{2}{N}O.\overset{3}{C}H_3$.
» 33, » 2, S. 415, Z. 3 v. o. lies: $C_{19}H_{21}O_4N$ statt $C_{10}H_{21}O_4N$.
» 33, » 2, S. 433, Z. 7 v. o. lies: Ber. N 16.9 statt Ber. N 16.36.
» 33, » 2, S. 485, Z. 5 v. o. lies: $C_{24}H_{13}O_{12}N_7Cl_3$ statt $C_{24}H_{16}O_{12}N_7Cl_3$.
» 33, » 2, S. 436, Z. 1 v. u. lies: Diese Ber. 9, 261 statt Diese Ber. 9, 21.
» 33, » 3, S. 458, Z. 10 v. u. lies: $C_{19}H_{16}N_2O_4$ statt $C_{19}H_{14}N_2O_4$.
» 33, » 3, S. 462, zwischen Z. 21 u. 22 v. o. füge ein: »oder«.
» 33, » 3, S. 492, Z. 14 v. u. lies: »wurden mit einem Mol.-Gew. Furancarbonsäureester gemischt und mit einem . . .« statt »wurden mit einem«.
» 33, » 3, S. 493, Z. 6 v. o. lies: 1-Phenyl-3-furpyrazolon statt 1-Phenyl-3-furylpyrazolon.
» 33, » 3, S. 494, Z. 15 v. o. lies: Carpelan statt Corpelan.
» 33, » 3, S. 499, Z. 5 v. o. lies: 1-Phenyl-4-methyl-3-brom-5-pyrazolon statt 1-Phenyl-4-methyl-4-brom-5-pyrazolon.
» 33, » 3, S. 499, Z. 9 v. o. lies: 3-Benzyliden-bis-1-phenyl-4-methyl-pyrazolon statt 4-Benzyliden-bis-1-phenyl-4-methyl-pyrazolon.
» 33, » 3, S. 522, Z. 23 v. o. lies: Trichlordibrombenzol statt Trichlorbrombenzol.
» 33, » 3, S. 571, Z. 3 v. o. muss die Formel lauten:



» 33, » 3, S. 575, Z. 10 v. u. lies: Monoäthyläther statt Monoäthylester.
» 33, » 3, S. 595, Z. 1 v. u. lies: Diese Ber, 30, 1493 statt Diese Ber. 30, 1453.
» 33, » 3, S. 600, Z. 10 v. u. lies: $COOC_2H_5$ statt $COOC_6H_5$.
» 33, » 4, S. 615, Z. 8 v. u. muss die Formel lauten:

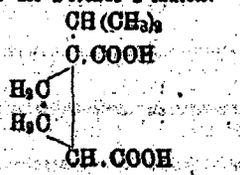


» 33, » 4, S. 618, Z. 9 v. u. lies: $C_{16}H_{18}N_2$ statt $C_{18}H_{18}N_2$.
» 33, » 4, S. 619, Z. 12 v. o. lies: Bromvinyliden-*p*-oxaltoluid statt Bromvinyliden-*β*-oxaltoluid.
» 33, » 4, S. 652, Z. 12 v. o. lies: 2.5-Hexandion statt 1.5-Hexandion.
» 33, » 4, S. 665, Z. 18 v. o. lies: $C_2H_5.NH.CO.NH.C_6H_4.OC_2H_5$ statt $CH_3.NH.CO.NH.C_6H_4.OC_2H_5$.
» 33, » 5, S. 736, Z. 2 v. u. lies: 31, No. 2 statt 30, No. 2.

Jahrg. 33, Heft 5, S. 762, Z. 16 v. o. lies: $C_{17}H_{20}N_2S_2O_4$ statt $C_{17}H_{22}N_2S_4O_4$.
» 33, » 5, S. 796, Z. 7 v. u. lies: Secunden statt Stunden.
» 33, » 5, S. 884, Z. 8 v. u. lies: Aethylbenzylsulfid statt Aethylenbenzylsulfid.
» 33, » 6, S. 868, Z. 6 v. o. lies: 3',4'-Dimethyläther statt 3',4'-Methyläther.
» 33, » 6, S. 880, Z. 3 v. u. lies: 80.0 Natron statt 40.0.
» 33, » 6, S. 919, Z. 4 v. u. lies: Ber. 32, 2000 statt Ber. 31, 2000.
» 33, » 6, S. 922, Z. 1 v. u. lies: $C_9H_{15}NO_3$ statt $C_9H_{15}NO_4$.
» 33, » 6, S. 926, Z. 3 v. o. lies: $C_{17}H_{19}NO_3$ statt $C_{17}H_{23}NO_3$.
» 33, » 6, S. 950, Z. 18 v. u. lies: $C_{15}H_{18}O_2N_2$ statt $C_{14}H_{16}O_2N_2$.
» 33, » 6, S. 983, Z. 7 v. u. lies: 4-Oxyisocarbostyril statt 4-Oxyisochinolin.
» 33, » 7, S. 1038, Z. 8 v. u. lies: $(CH_3)C_5H_{10}N:O$ statt $(CH_3)C_5H_{11}N:O$.
» 33, » 7, S. 1038, Z. 8 v. u. lies: $(CH_3)C_5H_{10}N$ statt $(CH_3)C_5H_{11}N$.
» 33, » 7, S. 1055, Z. 8 v. u. lies: 260° statt 250°.
» 33, » 7, S. 1073, Z. 8 v. o. lies: $C_{29}H_{23}N_3S$ statt $C_{28}H_{23}N_3S$.
» 33, » 7, S. 1085, Z. 15 v. o. lies: $K_2C_5H_6O_4 + H_2O$ statt $K_2C_5H_6O_6 + H_2O$.
» 33, » 7, S. 1085, Z. 11 v. u. lies: $Na_2C_5H_6O_4 + 6H_2O$ statt $Na_2C_5H_6O_6 + 6H_2O$.
» 33, » 7, S. 1155, Z. 9 v. u. lies:

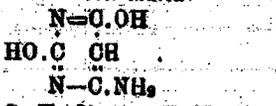
$$CO\begin{cases}N(C_6H_5).N\\CH_2\text{——}S\end{cases}C.NH_2 \text{ statt } CO\begin{cases}C(C_6H_5).N\\CH_2\text{——}S\end{cases}C.NH_2.$$

» 33, » 7, S. 1183, Z. 20 v. o. lies: H 8.19 statt H 8.79.
» 33, » 7, S. 1129, Z. 6 v. o. lies: Terpin statt Terpen.
» 33, » 7, S. 1135, Z. 14 v. o. lies: 21.80 statt 27.02.
» 33, » 7, S. 1135, Z. 18 v. o. lies: 20.80 statt 70.08.
» 33, » 7, S. 1136, Z. 11 v. o. lies: noch statt nach.
» 33, » 7, S. 1137, Z. 17 v. u. lies: 0.1524 statt 1.1524.
» 33, » 7, S. 1138, Z. 9 v. u. lies: 1 pCt. statt 4 pCt.
» 33, » 7, S. 1139, Z. 3 v. o. lies: $n_D = 1.480$ statt 7.480.
» 33, » 7, S. 1139, Z. 13 v. u. lies: 0.1740 g Sbst. statt 0.0174.
» 33, » 8, S. 1188, Z. 6 v. u. lies: $C_{11}H_{20}O_{10}$ statt $C_{11}H_{20}O_{20}$.
» 33, » 8, S. 1193, Z. 2 v. o. lies: $C_9H_{14}O_4$ statt $C_9H_{16}O_4$.
» 33, » 8, S. 1193, Z. 19 v. o. muss die Formel I lauten:



» 33, » 8, S. 1204, Z. 11 v. o. lies: ζ-carbonsäure statt ξ-carbonsäure.
» 33, » 8, S. 1254, Z. 5 v. u. lies: $C_{12}H_{16}O_3$ statt $C_{12}H_{12}O_3$.
» 33, » 8, S. 1847, Z. 2 v. u. lies: $CH_2:CH.Hg.J$ statt $CH_2.CH.Hg.J$.
» 33, » 8, S. 1872, Z. 2 v. u. lies: B. 31, 1289 statt B. 21, 1289.

Jahrg. 33, Heft 8, S. 1374, Z. 19 v. o. muss die Formel lauten:



» 33, » 8, S. 1403, Z. 3 v. o. lies: $C_{11}H_{12}O_5$ statt $C_{10}H_{12}O_5$.

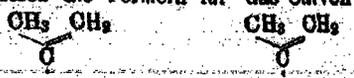
» 33, » 8, S. 1414, Z. 18 v. u. lies: $C_{12}H_{18}N_2O_7Ba$ statt $C_{12}H_{16}O_7Ba$.

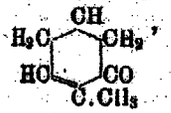
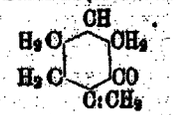
» 33, » 8, S. 1420, Z. 11 v. o. lies: Bull. soc. chim. [3], 21, 635 statt 1899, 18, 635.

» 33, » 9, S. 1449, Z. 6 v. u. lies: Propylphenyloxanamid statt Propylphenylamid.

» 33, » 9, S. 1453, Z. 19 v. u. lies: $C_9H_{14}O_4$ statt $C_{12}H_{14}O_4$.

» 33, » 9, S. 1458, Z. 7 v. u. müssen die Formeln für das Carvon



lauten: III.  , IV.  .

» 33, » 9, S. 1479, Z. 9 u. 15 v. o. lies: $C_6H_4(3).OC_2H_5$ statt $C_6H_4(3).OH$.

» 33, » 9, S. 1503, Z. 3 v. o. lies: $C_{32}H_{26}N_5O$ statt $C_{32}H_{24}N_5O$.

» 33, » 9, S. 1523, Z. 2 v. u. lies: 95 pCt. statt 75 pCt.

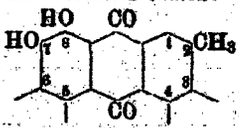
» 33, » 9, S. 1526, Z. 4 v. u. lies: $C_{11}H_{11}O_2N_2.HCl$ statt $C_{11}H_{13}O_2N_2.HCl$

» 33, » 10, S. 1599, Z. 4 v. o. lies: $C_{10}H_{11}NO_5$ statt $C_{10}H_{13}NO_5$.

» 33, » 10, S. 1604, Z. 14 v. u. lies: $C_{10}H_{10}Cl_2O_2$ statt $C_{10}H_{12}Cl_2O_2$.

» 33, » 10, S. 1604, Z. 15 v. u. lies: $C_{10}H_{11}ClO_2$ statt $C_{10}H_{13}ClO_2$.

» 33, » 10, S. 1630, Z. 23 v. o. muss die Formel I lauten:



» 33, » 10, S. 1639, Z. 2 v. u. lies: Ber. 25, 1393 statt Ber. 25, 1319.

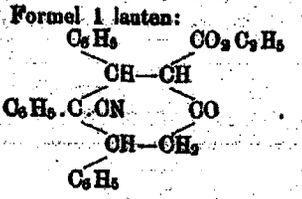
» 33, » 10, S. 1673, Z. 2 v. u. lies: H 6.17 statt H 6.87.

» 33, » 10, S. 1673, Z. 9 v. o. lies:
$C_2H_5O.C_6H_4.NH.CO.CH(CH_3).O.C_6H_4.O.CH(CH_3).CO.NH.C_6H_4.OC_2H_5$ statt $C_2H_5O.C_6H_4.O.NH.CO.CH(CH_3).O.C_6H_4.O.CH(CH_3).CO.NH.C_6H_4.OC_2H_5$.

» 33, » 12, S. 1922, Z. 6 v. o. lies: $C_7H_{10}O_4$ statt $C_7H_{10}O_2$.

» 33, » 12, S. 1983, Z. 8 v. o. lies: $Cl.C_6H_4.CH_2.O.NH_2.HCl$ statt $Cl.C_6H_4.O.NH_2.HCl$.

» 33, » 12, S. 2009, Z. 9 v. u. muss Formel 1 lauten:



Jahrg. 33, Heft 13, S. 2024, Z. 15 v. u. lies: $C_{14}H_7O_2Cl_2N$ statt $C_{14}H_4O_2Cl_2N$.
» 33, » 13, S. 2113, Z. 2 v. u. lies: Ber. 20, 3353 statt Ber. 20, 5353.
» 33, » 13, S. 2157, Z. 8 v. u. lies:

$$C_6H_4\begin{cases}N:N\\SO_3\end{cases} \text{ statt } C_6H_3\begin{cases}N:N\\SO_3\end{cases}.$$

» 33, » 13, S. 2172, Z. 14 v. u. lies: $C_8H_7ON_2$ statt $C_8H_7N_2$.
» 33, » 13, S. 2248, Z. 6 v. u. lies: $C_{17}H_{20}O_4N_2$ statt $C_{17}H_{20}O_4N_4$.
» 33, » 14, S. 2267, Z. 5 v. o. lies: H 11.48 statt H 10.48.
» 33, » 14, S. 2296, Z. 14 v. u. lies: $C_{26}H_{18}N_4Br_4O_2$ statt $C_{26}H_{20}N_4Br_4O_2$.
» 33, » 14, S. 2298, Z. 5 v. u. muss die Gleichung lauten:

$$2C_{13}H_{10}N_2Br_2O + O_2 = C_{26}H_{18}N_4Br_4O_2 + H_2O_2.$$

» 33, » 14, S. 2362, Z. 15 v. o. lies: Säure $C_8H_{12}O_5$ statt Säure $C_8H_{12}O_6$.
» 33, » 14, S. 2397, Z. 18 v. o. lies: 3.5-Dibromanilin statt Anilin.
» 33, » 14, S. 2400, Z. 4 v. o. lies: $C_{11}H_9ONBr$ statt $C_{10}H_9ONBr$.
» 33, » 14, S. 2420, Z. 1 v. u. lies: Ann. d. Chem. 247 statt Ann. d. Chem. 274.
» 33, » 14, S. 2565, Z. 3 v. o. lies: $C_{13}H_{14}O_6N_2$ statt $C_{13}H_{15}O_7N$.
» 33, » 14, S. 2665, Z. 20 v. u. lies: $C_{10}H_{16}O_3$ statt $C_8H_{16}O_3$.
» 33, » 14, S. 2752, Z. 15 v. u. lies: $C_{12}H_{14}N_4$ statt $C_{12}H_{14}N_2$.
» 33, » 15, S. 2791, Z. 9 v. o. lies: anorganischen statt organischen.
» 33, » 15, S. 2797, Z. 4 v. o. lies: $C_8H_{11}N_2(C_2O_4H_2)$ statt $C_8H_{11}N(C_2O_4H_2)$.
» 33, » 15, S. 2806, Z. 18 v. o. lies: 159° statt 192°.
» 33, » 15, S. 2808, Z. 1 v. u. lies: 51, 140 statt 51, 410.
» 33, » 15, S. 2821, Z. 5 v. o. lies: $C_{22}H_{16}ON_2$ statt $C_{16}H_{16}ON$.
» 33, » 15, S. 2822, Z. 3 u. 11 v. o. lies: $C_{16}H_{11}O_2Br$ statt $C_{16}H_{13}O_2Br$.
» 33, » 15, S. 2823, Z. 10 v. o. lies: *o*-Tolylessigsäurenitril statt *o*-Tolylessigsäure.
» 33, » 15, S. 2829, Z. 17 v. o. lies: $C_{10}H_{22}NS_2PtCl_3$ statt $C_{10}H_{24}NS_2PtCl_3$.
» 33, » 15, S. 2832, Z. 11 v. o. lies: »nicht hydrolysirtem Portlandcement« statt »nicht hydrolysirtem Calciumoxyd«.
» 33, » 15, S. 2857, Z. 21 v. u. lies: $C_{11}N_3H_{19}O_5$ statt $C_{11}N_3H_{19}N_5$.
» 33, » 15, S. 2866, Z. 6 v. u. schalte ein:

$C_{27}H_{18}O_2N_2$. Ber. C 78.96, H 6.40, N 6.84.
Gef. » 79.08, » 6.30, » 6.75

» 33, » 15, S. 2874, Z. 5 v. o., Z. 18 u. 20 v. u. lies: C_{11}... statt C_{10}..
» 33, » 15, S. 2891, Z. 5 v. u. lies: $C_9J_2H_5(CH_3)N.SO_3H$ statt $C_9J_2H_4(CH_3)N.SO_3H$.
» 33, » 15, S. 2891, Z. 2 v. u. lies: $[C_9H_3J_2(CH_3)N.SO_3]_2Ba$ statt $[C_9H_4J_2(CH_3)N.SO_3]_2Ba$.
» 33, » 15, S. 2935, Z. 6 v. o. lies: N 11.76 statt N 12.76.
» 33, » 15: In den Abhandlungen von Ferd. Tiemann: »Ueber die beiden Campholytsäuren und die Lauronolsäure« S. 2960 ist statt Aminolauronalsäure jedes Mal zu lesen: Aminodihydrolauronolsäure.

Jahrg. 33, Heft 16, S. 2969, Z. 4 v. o. lies: Aethoxymethylenacetessigester statt Methoxymethylenacetessigester.

» 33, » 16, S. 2969, Z. 20 v. o. lies: 70 statt 7.

» 33, » 16, S. 2970, Z. 11 v. o. ist einzuschalten: welche bei 208° schm.

» 33, » 16, S. 2981, Z. 20 v. o. lies: $C_7H_9NO_6Ag_2$ statt $C_7H_8NO_6Ag_2$.

» 33, » 16, S. 2988, Z. 5 v. o. lies: $CH_3.C(SO_2H_5)_2.CO.CH_2.CH_3$ statt $CH_3.C(SO_2H_5).CO.CH_2.CH_3$.

» 33, » 16, S. 2988, Z. 18 v. u. lies: $CH_3.C(SO_2C_2H_5)_2.CO.CH(CH_3)_2$ statt $CH_3.C(SO_2C_2H_5)_2.CO.CH_2(CH_3)_2$.

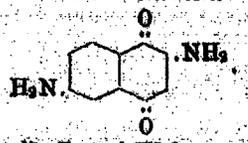
» 33, » 17, S. 3158, Z. 14 v. o. lies: $C_{28}H_{24}O_{14}N_2$ statt $C_{28}H_{24}O_{14}N_3$.

» 33, » 17, S. 3226, Z. 18 v. o. lies: $C_{21}H_{26}N_3O_3J$ statt $C_{21}H_{27}N_3O_3J$.

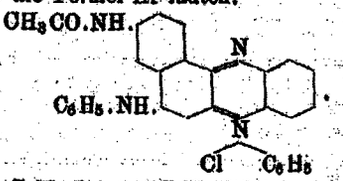
» 33, » 17, S. 3232, Z. 1 v. o. lies: Nitroso-Isonitrosoverbindung statt Nitroso-Isonitroverbindung.

» 33, » 17, S. 3261, Z. 7 v. o. lies: Seite 2655 statt Seite 1655.

» 33, » 17, S. 3283, Z. 21 v. o. muss die Formel I lauten:



» 33, » 17, S. 3301, Z. 1 v. u. muss die Formel III lauten:



» 33, » 17, S. 3340, Z. 7 v. o. lies: $C_8H_{12}O_4$ statt $C_8H_{14}O_4$.

» 33, » 18, S. 3363, Z. 22 v. o. lies: $C_{19}H_{24}O_9N_2$ statt $C_{19}H_{14}O_6N_2$.

» 33, » 18, S. 3404, Z. 9 v. o. lies: $C_7H_8O_2NCl$ statt $C_6H_8O_2NCl$.

» 33, » 18, S. 3414, Z. 3 v. u. lies: $C_{18}H_6O_2(OCH_3)_2\left(<\!\!\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}\!\!>CH_2\right)$ statt $C_{15}H_6O_2(OCH_3)\left(<\!\!\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}\!\!>CH_2\right)$.

» 33, » 18, S. 3453, Z. 5 v. o. lies: $C_{13}H_{13}NO_4$ statt $C_{12}H_{13}NO_4$.

» 33, » 19, S. 3483, Z. 12 u. 22 v. o. lies: $C_{16}H_{19}N_3O$ statt $C_{15}H_{19}N_3O$.

» 33, » 19, S. 3568, Z. 1 v. o. lies: $C_{11}H_{19}N_3O_5$ statt $C_{11}H_{19}N_3O_3$.

» 33, » 19, S. 3727, Z. 10 v. o. lies: $C_{10}H_{19}N_3O_3$ statt $C_{11}H_{19}N_3N_3$.

» 33, » 19, S. 3745, Z. 6 v. o. lies: $C_8H_{12}O_6$ statt $C_8H_{13}O_6$.

» 33, » 19, S. 3759, Z. 7 v. o. lies: $C_7H_{11}O_7N_3$ statt $C_7H_{14}O_8N_3$.

» 33, » 19, S. 3762, Z. 13 v. o. } lies: α-Methyltricarballylsäure statt

» 33, » 19, S. 3763, Z. 12 v. o. } β-Methyltricarballylsäure.

» 33, » 19, S. 3790, Z. 5 v. o. lies: $C_{16}H_{12}N_2$ statt $C_{16}H_{12}N_2$.

A. W. Schade's Buchdruckerei in Berlin N., Schulzendorferstr. 26.

BIBLIOTHÈQUE DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS XI
ORSAY

Inhaltsangabe zu No. 15.

Seite

Sitzung vom 8. October 1900 . 2791

Mittheilungen:

452. **Voswinckel, Hugo**, Ueber Derivate des Triazans. (II. Mittheilung) 2793

453. **Schlotterbeck, J. O.**, Ueber das Alkaloïd aus Adlumia cirrhosa. (Vorläufige Mittheilung) 2799

454. **Murrill, Paul, u. Schlotterbeck, J. O.**, Beiträge zur Kenntniss der Alkaloïde aus Bocconia cordata 2802

455. **Fränkel, Kurt**, Zur Kenntniss des Dihydroisoindols (*o*-Xylylenimins) 2808

456. **Goldberg, Paul**, Ueber einige Abkömmlinge des *o*-Xylalphtalids 2818

457. **Strauss, Eduard**, Ueber Aminopropanol-(2.1) und Aminobutanol-(2.3) . . . 2825

458. **Rohland, Paul**, Ueber einige Hydratationsreactionen . . 2831

459. **Jolles, Adolf**, Ueber die Oxydation der Hippursäure zu Harnstoff 2834

460. **Chlopin, W. G.**, Die organischen Basen des russischen Erdöles 2837

461. **Scholtz, M.**, und **Müller, Helmuth**, Ueber stereoisomere α-Phenyl-α'-Methylpiperidine 2842

462. **Kym, O.**, Zur Kenntniss einiger Benzazole und deren Farbstoffderivate 2847

463. **Siegfried, M.**, Ueber Antipepton 2851

464. **Möhlau, Richard**, und **Kegel, Ernst**, Ueber die Condensation von Benzhydrolen mit Paraoxyazokörpern, ein Beitrag zur Frage der Constitution der Paraoxyazoverbindungen . . . 2858

465. **Michaelis, A.**, und **Bindewald, H.**, Ueber das Thiopyrin. (Vorläufige Mittheilung) 2873

466. **Edinger, A.**, und **Goldberg, P.**, Ueber die Jodirung fettaromatischer Kohlenwasserstoffe 2875

467. **Edinger, A.**, und **Goldberg, P.**, Ueber die Bromirung fettaromatischer Kohlenwasserstoffe 2883

468. **Edinger, A.**, und **Schumacher, A.**, Ueber jodirtes Chinolin, Isochinolin und *o*-Toluchinolin 2886

469. **Jowett, H. A. D.**, Ueber die Constitution des Pilocarpins 2892

470. **Dünkelsbühler, Julius**, Ueber Hydrinden. (Vorläufige Mittheilung) 2895

471. **Täuber, Ernst**, und **Walder, Franz**, Ueber Bismarckbraun. III. 2897

472. **Kühn, B.**, Eine neue Reaction des Phosgens . . . 2900

473. **Vongerichten, E.**, Ueber Aplin 2904

474. **Albitzky, A.**, Ueber die Oxydation einiger höherer, ungesättigter Fettsäuren durch Schwefelsäure und Ammoniumpersulfat. (Vorläufige Mittheilung) 2909

475. **Ciamician, Giacomo**, und **Silber, P.**, Chemische Lichtwirkungen. (Vorläufige Mittheilung 2911

476. **Holleman, A. F.**, Notiz zur Geschichte der Isonitrokörper 2918

477. **Kühling, O.**, Ueber eine Methode zur massanalytischen Bestimmung der phosphorigen Säure 2914

478. **Willgerodt, C., u. Jablonski, Siegfried**, Ueber Chino-*p*:*a*-*a*-phenyl- und Chino-*p*:*a*-*a*-methyl-Chinolin-*y*-carbonsäure und Derivate derselben 2918

		Seite
479.	**Willgerodt, C.,** und **von Neander, Erwin,** Ueber Chino-α:p-α-phenyl- und Chino-α:p-α-methyl-Chinolin-γ-carbonsäure	2928
480.	**Tiemann, Ferd.,** Ueber die beiden Campholytsäuren und die Lauronolsäure	2935
481.	**Tiemann, Ferd.,** Ueber eine eigenthümliche Aufspaltung des Campherringes . . .	2953
482.	**Tiemann, Ferd.,** Die Constitution der β-Camphernitrilsäure	2960
483.	**v. Braun, J.,** Berichtigung	2965

Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

Albitzky, A. 2909.
Bindewald, H. 2878.
v. Braun, J. 2965.
Chlopin, W. G. 2837.
Ciamician, G. 2911.
Dünkelsbühler, J. 2895.
Edinger, A. 2875. 2883. 2886.
Fränkel, K. 2808.
Goldberg, P. 2875. 2883.
Goldberg, Paul 2818.
Holleman, A. F. 2913.
Jablonski, S. 2913.
Jolles, A. 2884.
Jowett, H. A. D. 2892.
Kegel, E. 2858.
Kühling, O. 2914.
Kühn, B. 2900.
Kym, O. 2847.
Michaelis, A. 2878.
Möhlau, R. 2858.
Müller, H. 2842.
Murrill, P. 2802.
v. Neander, E. 2928.
Rohland, P. 2881.
Schlotterbeck, J. O. 2799. 2802.
Scholtz, M. 2842.
Schumacher, A. 2886.
Siegfried, M. 2851.
Silber, P. 2911.
Strauss, E. 2825.
Tänber, E. 2897.
Tiemann, F. 2935. 2953. 2960.
Vongerichten, E. 2904.
Voswinckel, H. 2793.
Walder, F. 2897.
Willgerodt, C. 2918. 2928.

Inhaltsangabe zu No. 16.

Seite

Sitzung vom 29. October 1900 . 2967

Mittheilungen:

484. **Errera, G.**, Untersuchungen über die gemischten Methenylverbindungen. III. Einwirkung von Methoxymethylenacetessigester auf Cyanacetamid 2969

485. **Errera, G.**, Condensation des Cyanacetamids mit Chloroform 2973

486. **Errera, G.**, und **Pereiabosco, F.**, Wirkung der Halogene auf Natriumcyanessigester. (Vorläufige Mittheilung) . . 2976

487. **Prandtl, Wilhelm**, und **Hofmann, K. A.**, Ueber Platinkohlenstoff-Verbindungen. (Vorläufige Mittheilung) 2981

488. **Posner, Theodor**, Zur Kenntniss der Disulfone. IV. Die Mercaptole und Sulfone der Diketone . . 2983

489. **Walbaum, Heinrich**, Zur Kenntniss des Neroliöles . 2994

490. **Borsche, Walther**, Ueber die Zusammensetzung der isopurpursauren Salze . . . 2995

491. **Giemsa, G.**, Ueber einige Verbindungen des Glucuronsäurelactons 2996

492. **Brunck, O.**, Die quantitative Bestimmung des Ozons 2999

493. **Erlenmeyer jun., E.**, Ueber die partielle Verwandlung der Phenyloxyacrylsäure in Phenylbrenztraubensäure . . . 3001

494. **Meyer, Richard Jos.**, und **Marckwald, E.**, Zur Trennung der Ceriterden aus Monazitsand 3003

495. **Stoermer, R.**, und **Boes, J.**, Ueber das Vorkommen homologer Cumarone im Theer 3013

496. **Küster, William**, Ueber die Constitution der Hämatinsäuren 3021

497. **Ruff, Otto**, Zur Kenntniss des Jodstickstoffs 3025

498. **Hugershoff, A.**, und **König, W. Chr.**, Einige isomere Methylthioharnstoffe der Naphtalinreihe 3029

499. **Hugershoff, A.**, und **König, W. Chr.**, Verhalten der isomeren Acetylthioharnstoffe gegen Natronlauge . . . 3033

500. **Traube, Wilhelm**, Der synthetische Aufbau der Harnsäure, des Xanthins, Theobromins, Theophyllins und Caffeins aus der Cyanessigsäure 3035

501. **Chattaway, F. D.**, **Orton, K. J. P.** und **Evans, R. C. T.**, Ueber substituirte Stickstoff-Chloride und -Bromide, welche sich vom *o*-, *m*- und *p*-Nitroacetanilid herleiten . . . 3057

502. **v. Soden, H.**, und **Rojahn, W.**, Ueber das Vorkommen des Phenyläthylalkohols in Rosenölen 3063

503. **Kehrmann, F.**, Ueber den Zusammenhang zwischen Constitution der Hydrochinone und deren Tendenz zur Chinon-Bildung 3066

504. **Kehrmann, F.**, und **Barche, Gregoire**, Ueber Synthesen von Oxazin- und Azin-Derivaten mittels Acetaminonaphtalinsäure 3067

505. **Kehrmann, F.**, und **Kramer, Otto**, Ueber Darstellung und Umwandlungen des Iso-Phenosafranins 3074

506. **Manthey, W.**, Ueber die Condensation der α-Bromallozimmtsäure 3081

507. **Lippmann, Ed.**, u. **Keppich, Paul**, Ueber die Ketone des Anthracens 3086

508. **Nabl, A.**, Ueber die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Thiosulfate. (Vorläufige Mittheilung) . . . 3093

509. **Wohl, A.**, und **Neuberg, C.**, Zur Kenntniss des Glycerinaldehyds 3095

510. **Bach, A.**, Ueber höhere Wasserstoffsuperoxyde . . 3111

511. **Tschugaeff, L.**, Ueber das Thujen, ein neues, bicyclisches Terpen 3118

512. **Hofmann, K. A.**, u. **Strauss, E.**, Radioactives Blei und radioactive seltene Erden . 3126

513. **Cross, C. F.**, **Bevan, E. J.**, und **Briggs, J. F.**, Einwirkung des Caro'schen Reagens auf Furfurol 3132

Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

Bach, A. 3111.
Barche, G. 3067.
Bevan, E. J. 3132.
Boes, J. 3018.
Borsche, W. 2995.
Briggs, J. F. 3132.
Brunck, O. 2999.
Chattaway, F. D. 3057.
Cross, C. F. 3132.
Erlenmeyer jun., E. 3001.
Errera, G. 2969. 2978. 2976.
Evans, R. C. T. 3057.
Giemsa, G. 2996.
Hofmann, K. A. 2981. 3126.
Hugershoff, A. 3029. 3033.
Kehrmann, F. 3066. 3067. 3074.
Keppich, P. 3036.
König, W. Chr. 3029. 3033.
Kramer, O. 3074.
Küster, W. 3021.
Lippmann, Ed. 3036.
Manthey, W. 3031.
Marckwald, E. 3003.
Meyer, R. Jos. 3003.
Nabl, A. 3093.
Neuberg, C. 3095.
Orton, K. J. P. 3057.
Peroiabosco, F. 2976.
Posner, T. 2988.
Prandtl, W. 2981.
Rojahn, W. 3068.
Ruff, O. 3025.
v. Soden, H. 3068.
Stoermer, R. 3013.
Strauss, E. 3126.
Traube, W. 3035.
Tschugaeff, L. 3113.
Walbaum H. 2994.
Wohl, A. 3095.

Inhaltsangabe zu No. 17.

Seite

Sitzung vom 12. November 1900. 3139

Mittheilungen:

514. **Weil, Hugo**, Zur Kenntniss der gefärbten Rosanilinbase. (Erwiderung.) 3141

515. **Gomberg, M.**, Ueber die Darstellung des Triphenylchlor-methans 3144

516. **Gomberg, M.**, Triphenylmethyl, ein Fall von dreiwerthigem Kohlenstoff. (Vorläufige Mittheilung) . . . 3150

517. **Pawlewski, Br.**, Neue Bildungsweise von Kanarin . 3164

518. **Posner, Theodor**, Zur Kenntniss der Disulfone. V. Die Disulfone des Acetophenons und Benzophenons . . . 3165

519. **Henry, Louis**, Ueber die Bildung von Aminoalkoholen. (Vorläufige Mittheilung.) . 3169

520. **Holde, D.**, und **Marcusson, J.**, Quantitative Reactionen zur Unterscheidung der Petroleum- und Braunkohlentheer-Peche von den pechartigen Rückständen der Fettdestillation 3171

521. **Störmer, R.**, und **Bartsch, F.**, Synthesen des Cumaranons (Ketocumarans) und seiner Homologen aus Phenoxyessigsäuren 3175

522. **Vorländer, D**, und **Mumme, E.**, Ueber Anildiessig-*o*-carbonsäure 3182

523. **Vorländer, D.**, und **Meusel, W.**, Ueber Ester der Acylphenylglycin-*o*-carbonsäuren 3183

524. **Vorländer, D.**, Ueber die Anlagerung von Ketomethanderivaten an ungesättigte Verbindungen 3185

525. **Bamberger, Eug.**, Ueber die Einwirkung von Diazobenzol auf Phenol und die Synthese des Orthooxyazobenzols . . 3188

526. **Bamberger, Eug.**, Notiz über die Umlagerung von Azoxybenzol 3192

527. **Bamberger, Eug.**, und **Szolayski, Bogdan**, Ueber die Einwirkung von Luft und Wasser auf β-Benzylhydroxylamin 3193

528. **Euler, Hans**, Zur Theorie der chemischen Katalyse. (Vorläufige Mittheilung) . . 3202

529. **Krafft, F.**, und **Wilke, W.**, Ueber Isolirung von Sulfosäuren durch Vacuumdestillation 3207

530. **Krafft, F.**, und **Funcke, R.**, Ueber die Einwirkung des Wassers auf Heptylaminseifen 3210

531. **Seel, Eugen**, Ueber die Oxydation des Aloïns mit Kaliumpersulfat und mit der Caro'schen Säure. (Vorläufige Mittheilung.) 3212

532. **v. Miller, W.**, und **Rohde, G.**, Beiträge zur Kenntniss der Chinaalkaloïde . . . 3214

533. **Hirsch, R.**, Nitrosulfosalicylsäure 3238

534. **Schmidt, Julius**, Umwandlung der Maleïnsäure in Fumarsäure 3241

535. **Schmidt, Julius**, Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf α- und β-Naphtol 3244

536. **Schmidt, Julius**, Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf Chinon 3246

537. **Schmidt, Julius**, Studien in der Phenanthrenreihe. I. Mittheilung: Einwirkung von salpetriger Säure auf Phenanthren 3251

538. **Kunckell, Franz**, und **Koritzky, R.**, Ueber α-β-Dichlorstyrole und einige Acetylene. (II. Abhandlung) . . 3261

539. **Kunckell, Franz**, und **Eras, K.**, Ueber einige Methoxyl-Chlorstyrole. (Vorläufige Mittheilung.) 3264

540. **Bülow, Carl**, Beitrag zur Kenntniss der Phenylmethylpyrazoldicarbonsäuren . . 3266

541. **Fichter, Fr.**, und **Hirsch, Sylvain**, Zur Kenntniss des β-Lactons der asymmetrischen Dimethyläpfelsäure . . . 3270

542. **Kehrmann, F.**, und **Steiner, G.**, Ueber das 12. Isomere des Rosindulin 3276

543. **Kehrmann, F.**, und **Steiner, G.**, Ueber die Constitution des Isorosindulins No. 9 . 3280

		Seite
544.	**Kehrmann, F.,** und **Steiner, G.,** Constitution der Naphtopikrinsäure vom Schmelzpunkt 145°	3285
545.	**Kehrmann, F.,** und **Schaposchnikoff, W.,** Ueber die Farbstoffe der Thioningruppe	3291
546.	**Kehrmann, F.,** und **Denk, A.,** Ueber 5-Acetamino-β-naphtochinon und die daraus erhaltenen Iso-Rosinduline .	3295
547.	**Kehrmann, F.,** und **Silberstein, M.,** Ueber das 13. Isomere des Rosindulins . .	3300
548.	**Buchner, Eduard,** Zymase aus getödteter Hefe . . .	3307
549.	**Buchner, Eduard,** Bemerkungen zur Arbeit von A. Macfadyen, G. H. Morris und S. Rowland: »Ueber ausgepresstes Hefezellplasma (Buchner's Zymase)«	3311
550.	**Neuberg, Carl,** Zur Kenntniss der Glucuronsäure	3315
551.	**Pechmann, H. v.,** Ueber Dicrotonsäure. (II. Mittheilung.)	3323
	Berichtigungen	3341

Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

Bamberger, E. 3188, 3192, 3193.
Bartsch, F. 3175.
Buchner, E. 3307, 3311.
Bülow, C. 3266.
Denk, A. 3295.
Eras, K. 3264.
Euler, H. 3202.
Fichter, F. 3270.
Funcke, R. 3210.
Gomberg, M. 3144, 3150.
Henry, L. 3169.
Hirsch, R. 3238.
Hirsch, S. 3270.
Holde, D. 3171.
Kehrmann, F. 3276, 3280, 3285, 3291, 3295, 3300.
Koritzky, R. 3261.
Krafft, F. 3207, 3210.
Kunckell, F. 3261, 3264.
Marcusson, J. 3171.
Meusel, W. 3183.
v. Miller, W. 3214.
Mumme, E. 3182.
Neuberg, C. 3315.
Pawlewski, B. 3164.
Pechmann, H. v., 3323.
Posner, T. 3165.
Rohde, G. 3214.
Schaposchnikoff, W. 3291.
Schmidt, J. 3241, 3244, 3246, 3251.
Seel, E. 3212.
Silberstein, M. 3300.
Steiner, G. 3276, 3280, 3285.
Störmer, R. 3175.
Szolayski, B. 3198.
Vorländer, D. 3182, 3183, 3185.
Weil, H. 3141.
Wilke, W. 3207.

Inhaltsangabe zu No. 18.

Seite

Sitzung vom 26. November 1900. 3343

Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 20. November 1900 . . 3346

Mittheilungen:

552. **Noeldechen, Fritz**, Ueber einige Derivate des Cyclopentadiëns 3348

553. **Ramberg, Ludwig**, Ueber die optisch-activen Formen der α-Brompropionsäure. (Vorläufige Mittheilung) . . 3354

554. **Fischer, Otto**, Notiz über die Aetherificirung von Triphenylcarbinolen durch Alkohole 3356

555. **Gutbier, A.**, Ueber Thio-*N*-methyl-Pyridon und -Chinolon 3358

556. **Graebe, C.**, Ueber Euxanthinsäure 3360

557. **Bülow, Carl**, u. **Schlesinger, Alfred**, Darstellung von Pyrazolderivaten aus Azocombinationen des Diacetbernsteinsäureesters . . . 3362

558. **Tafel, Julius**, und **Weinschenk, Arthur**, Ueber 8-Methyldesoxyxanthin und Desoxyheteroxanthin . . . 3369

559. **Tafel, Julius**, und **Weinschenk, Arthur**, Elektrolytische Reduction des Methyluracils 3378

560. **Tafel, Julius**, und **Weinschenk, Arthur**, Elektrolytische Reduction von Barbitursäure 3383

561. **Baeyer, Adolf**, und **Villiger, Victor**, Ueber Diäthylperoxyd 3387

Seite

562. **Wetzel, J.**, Ueber eine Verbesserung am **Geissler**'schen Kaliapparat 3393

563. **Thiele, Johannes**, Ueber Condensationsproducte des Indens 3395

564. **Rupe, Hans**, und **von Majewski, Karl**, Notizen. I. Ueber osmophore Gruppen. II. Ueber die Darstellung von Diazoimiden (Triazoverbindungen 3401

565. **v. Kostanecki, St.**, **Rożycki, A.**, und **Tambor, J.**, Synthese des Luteolins 3410

566. **Harries, C.**, und **Weiss, Maurus**, Ueber eine Synthese des Hydantoins . . 3418

567. **Semmler, F. W.**, Zur Camphenfrage 3420

568. **Conrad, M.**, Ueber Oxaldialkylacetessigester 3432

569. **Besthorn, E.**, und **Garben, E.**, Ueber die Einwirkung von Acetondicarbonsäureester auf Anilin 3439

570. **Besthorn, E.**, und **Garben, E.**, Ueber die Einwirkung von Acetondicarbonsäureester auf *m*-Phenylendiamin . . 3448

571. **Braren, W.**, und **Buchner, E.**, Synthese einer gesättigten bicyclischen Dicarbonsäure 3453

572. **Kutscher, Fr.**, Ueber das Antipepton 3457

573. **Eibner, A.**, und **Peltzer, Frz.**, Ueber neue stereomere sog. **Schiff**'sche Basen . . 3460

Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

Baeyer, A. 3387.
Besthorn, E. 3439. 3448.
Braren, W. 3453.
Buchner, E. 3453.
Bülow, C. 3362.
Conrad, M. 3432.
Eibner, A. 3460.
Fischer, O. 3356.
Garben, E. 3439. 3448.
Graebe, C. 3360.
Gutbier, A. 3358.
Harries, C. 3418.
v. Kostanecki, St. 3410.
Kutscher, Fr. 3457.
v. Majewski, K. 3401.
Noeldechen, F. 3348.
Peltzer, Frz. 3460.
Ramberg, L. 3354.
Rożycki, A. 3410.
Rupe, H. 3401.
Schlesinger, A. 3362.
Semmler, F. W. 3420.
Tafel, J. 3369. 3378. 3383.
Tambor, J. 3410.
Thiele, J. 3395.
Villiger, V. 3387.
Weinschenk, A. 3369. 3378. 3383.
Weiss, M. 3418.
Wetzel, J. 3393.

Inhaltsangabe zu No. 19.

Seite

Sitzung vom 10. December 1900 . 3471

Mittheilungen:

574. **Rümpler, A.,** Vorläufige Mittheilung über eine Methode zur Erzielung von Krystallen aus schwer krystallisirenden Stoffen 3474

575. **Roth, E.,** Ueber *o*-Nitrophenyl-α-Picolylalkin und einige seiner Derivate, sowie über Phenyl-α-Picolylalkin . 3476

576. **Samelson, S.,** Ueber Azoverbindungen aus *m*-Toluidin 3479

577. **Frese, Hans,** Ueber Rechts- und Links-α-Aethylpiperidin 3488

578. **Krannich, Carl,** Benzophenon-*o*-sulfosäure und einige ihrer Homologen 3485

579. **Dehnel, E.,** Ueber α'-Phenyl-α-Stilbazol und α'-Phenyl-α-Oxystilbazol 3494

580. **Dehnel, E.,** Einwirkung von Brom auf β-Picolin . . . 3498

581. **Bienenthal, Alexander,** Ueber die Einwirkung des Glycerin-α-chlorhydrins auf einige tertiäre Aminbasen . 3500

582. **Drossbach, G. P.,** Ueber das Cerium 3506

583. **Bamberger, Eug.,** Ueber die Einwirkung von Nitrosobenzol auf aromatische Hydrazine 3508

584. **Bamberger, Eug.** und **Rüst, Ernst,** Isodiazotirung von Arylaminen 3511

585. **Lipp, A.,** Ueber eine neue Bildungsweise des α-Aethylpiperidins und über seine Eigenschaften 3513

586. **Pittig, Rudolph,** Ueber die polymere Phenylisocrotonsäure 3519

587. **Apitzsch, H.,** Ueber die Einwirkung der Nitrosacylaminen auf primäre Basen . . . 3521

588. **Hinsberg, O.,** Zur Diagnose der primären und secundären Aminbasen 3526

589. **Komppa, Gust.,** Condensation von Ketonen mit Cyanessigester. (1. Mitthlg.) 3530

Seite

590. **Rogow, M.,** Ueber die Einwirkung von β-Naphtol auf Aldehyde 3535

591. **v. Hemmelmayr, Franz,** Ueber das Ononin. (Vorläufige Mittheilung) . . . 3538

592. **Rupe, Hans,** und **Konus, Max,** Ueber Cineolsäure. II. Spaltung der racemischen Cineolsäure in die optisch-activen Componenten . . . 3541

593. **Meisenheimer, Jacob,** Ueber Nitroanthracen 3547

594. **Elbner, A.,** und **Senf, Fr. A.,** Ueber eine Anlagerungsreaction bei Nitrilen . . . 3549

595. **Cohn, Paul,** Ueber *o,o*-Dichlorbenzidin 3551

596. **Nabl, A.,** Berichtigung . . 3554

597. **Hahn, Martin,** Chemische Vorgänge im zellfreien Gewebsaft von Arum maculatum 3555

598. **von Lippmann, Edmund O.,** Zur Frage der Inversion des Rohrzuckers 3560

599. **Siegfried, M.,** Ueber Antipepton und Amphopepton . 3564

600. **Giesel, F.,** Ueber radioactive Stoffe 3569

601. **Krafft, F.,** und **Seldis, R.,** Umwandlung der Undecylensäure in ϑ_3-Undecylensäure und in Brassylsäure . . . 3571

602. **Krafft, F.,** und **Rosiny, W.,** Ueber Reindarstellung der hochmolekularen Säureanhydride $(C_n H_{2n-1} O)_2 O$ . . 3576

603. **Krafft, F.,** und **Tritschler, F.,** Ueber Derivate hochmolekularer ungesättigter Carbonsäuren 3580

604. **Krafft, F.,** und **Heizmann, G.,** Ueber Derivate des Tetradecylacetylens . . . 3586

605. **v. Pechmann, H.,** und **Burkard, Emil,** Zur Stereoisomerie der beiden Crotonsäuren und über 4-Methylpyrazol-5-carbonsäure . . 3590

606. **v. Pechmann, H.,** und **Burkard, E.,** Ueber Pyrazol-

Seite

derivate aus Diazomethan und Oleïnmonocarbonsäuren 3594

607. **v. Pechmann, H.,** und **Burkard, E.,** Ueber die Anlagerung von Diazomethan an Citraconsäure und Mesaconsäure 3597

608. **Haenssermann, C.,** und **Sigel, Alb.,** Zur Kenntniss der Ueberchlorsäure . . . 3598

609. **Bamberger, Eug.,** Ueber den Mechanismus der Umlagerung von Arylhydroxylaminen in Amidophenole. (I.) 3600

610. **Bamberger, Eug.,** und **Rising, Adolf,** Ueber Mesitylhydroxylamin und Nitrosomesitylen 3628

611. **Bamberger, Eug.,** und **Rising, Adolf,** Ueber Mesitylchinol 3636

612. **Bamberger, Eug.,** u. **Brady, F.,** Ueber 2.4-Dimethylphenylhydroxylamin und über 2.4-Dimethylchinol . . . 3642

613. **Ribner, A.,** und **Purucker, Gg.,** Ueberführung von Anilverbindungen des Isovaleraldehyds in diesen entsprechenden, alkylsubstituirten, A. W. Hofmann'schen Aethylenbasen 3658

614. **Krüger, Martin,** Ueber 1-Methylxanthin 3665

615. **Gabriel, S.,** Pyrimidin aus Barbitursäure 3666

616. **Hantzsch, A.,** und **Lehmann, Martin,** Ueber Bisazoxyessigsäure, Bisazoxymethan und Hydraziessigsäure 3668

617. **Hantzsch, A.,** Zur Formel des Cotarnins 3685

618. **Mylius, F.,** und **Funk, R.,** Ueber die Natriumsalze der Chromsäure. Studien über die Löslichkeit der Salze. IV. 3686

619. **Mylius, F.,** u. **v. Wrochem, J.,** Ueber das Calciumchromat. Studien über die Löslichkeit der Salze. V. . . 3689

620. **Funk, Robert,** Ueber die Natriumsalze einiger der Schwefelsäure analoger, zweibasischer Säure. Studien über die Löslichkeit der Salze. VI. 3696

621. **Tiemann, Ferd.,** Ueber die Verbindungen der Cyclo-Citral-Reihe 3703

Seite

622. **Tiemann, Ferd.,** Ueber die Inversion der Verbindungen der Citral-Reihe 3710

623. **Tiemann, Ferd.,** Ueber die Constitution der α-Cyclo-Geraniumsäure 3713

624. **Tiemann, Ferd.,** Ueber Cyclo-Citral 3719

625. **Tiemann, Ferd.,** Ueber die Constitution des α-Jonons . 3726

626. **Pawlewski, Br.,** Ueber die Aenderung der Temperatur beim Erstarren geschmolzener organischer Körper . . . 3727

627. **Michael, Arthur,** Zur Kenntniss der Natriumacetessigestersynthese und der Vierringbildung mittels Natriumäthylats 3731

628. **Edinger, Albert,** Ueber geschwefelte Abkömmlinge aromatischer Amine. [Vorläufige Mittheilung] 3769

629. **Baeyer, Adolf,** Systematik und Nomenclatur bicyclischer Kohlenwasserstoffe 3771

630. **Albert, R.,** Einfacher Versuch zur Veranschaulichung der Zymase-Wirkung . . . 3775

631. **Claisen, L.,** und **Haase, E.,** Umlagerung der *O*-Acylderivate des Acetessigesters in die isomeren *C*-Acylderivate 3778

632. **Paal, C.,** und **Schulze, Heinrich,** Ueber Dibenzoylmaleïn- und -Fumar-Säureester 3784

633. **Paal, C.,** und **Schulze, Heinrich,** Ueber die beiden stereoisomeren *symm.*-Dibenzoyläthylene 3795

634. **Knorr, Ludwig,** und **Rabe, Paul,** Ueber das Auftreten von Zwischenproducten bei der Synthese von Pyrrolen aus 1.4-Diketonen . . . 3801

635. **Rabe, Paul,** Ueber isomere Ammoniakderivate des Benzylidenbisacetessigesters . . 3803

636. **Rabe, Paul,** und **Billmann, Adolf,** Beitrag zur Kenntniss der Hantzsch'schen Synthese des Dihydrocollidindicarbonsäureesters 3806

General-Versammlung vom 14. December 1900 3811

Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

Albert, R. 3775.
Apitzsch, H. 3521.
Baeyer, A. 3771.
Bamberger, E. 3508. 3511. 3600. 3628. 3686. 3642.
Bienenthal, A. 3500.
Billmann, A. 3806.
Brady, F. 3642.
Burkard, E. 3590. 3594. 3597.
Claisen, L. 3778.
Cohn, P. 3551.
Dehnel, E. 3494. 3498.
Drossbach, G. P. 3506.
Edinger, A. 3769.
Eibner, A. 3549. 3658.
Fittig, R. 3519.
Frese, H. 3468.
Funk, R. 3686. 3696.
Gabriel, S. 3666.
Giesel, F. 3569.
Haase, E. 3778.
Haeussermann, C. 3598.
Hahn, M. 3555.
Hantzsch, A. 3668. 3685.
Heizmann, G. 3586.
v. Hemmelmayr, F. 3588.
Hinsberg, O. 3526.
Hoffmann, K. A. 9999.
Knorr, L. 3801.
Komppa, G. 3580.
Krafft, F. 3571. 3576. 3580. 3586.
Krannich, C. 3485.
Krüger, M. 3665.
Lehmann, M. 3668.
Lipp, A. 3518.
v. Lippmann, E. O. 3560.
Meisenheimer, J. 3547.
Michael, A. 3731.
Mylius, F. 3686. 3689.
Nabl, A. 3554.
Paal, C. 3784. 3795.
Pawlewski, Br. 3727.
v. Pechmann, H. 3590. 3594. 3597.
Purucker, G. 3658.
Rabe, P. 3801. 3803. 3806.
Rising, A. 3628. 3686.
Rogow, M. 3535.
Ronus, M. 3541.
Rosing, W. 3576.
Roth, E. 3476.
Rümpler, A. 3474.
Rüst, E. 3511.
Rupe, H. 3541.
Samelson, S. 3479.
Schulze, H. 3784. 3795.
Seldis, R. 3571.
Senf, Fr. A. 3549.
Siegfried, M. 3564.
Sigel, A. 3598.
Tiemann, F. 3708. 3710. 3713. 3719. 3726.
Tritschler, F. 3580.
v. Wrochem, J. 3689.

BIBLIOTHÈQUE DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS XI
ORSAY